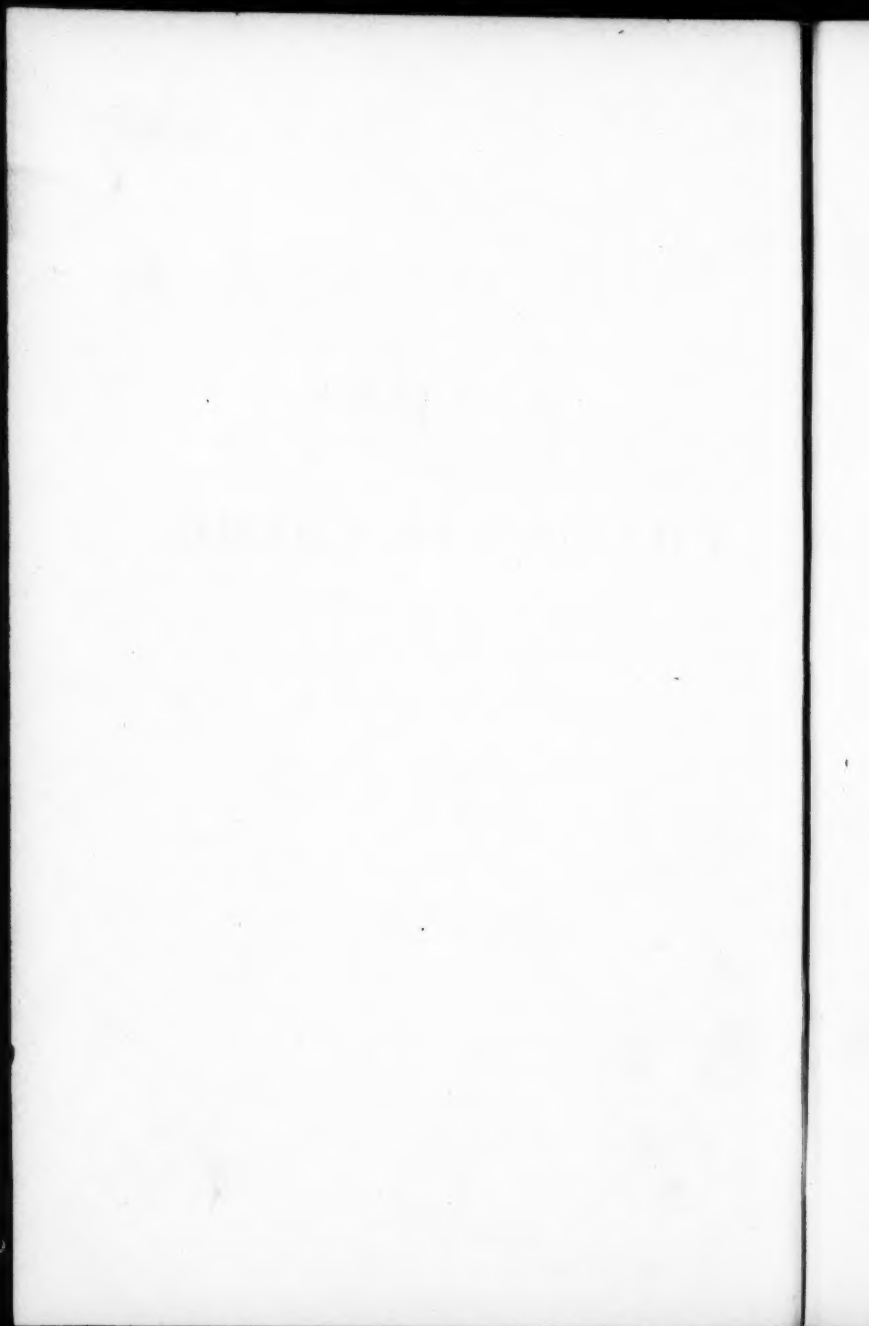


**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

---

**BAND CVIII.**



**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**

---

**VIERTE REIHE.**

---

**HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN**

**VON**

**J. C. POGGENDORFF.**

---

**ACHTZEHNTER BAND.**

---

**NEBST EINER KUPFERTAFEL UND ZWEI STEINDRUCKTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1859.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

I

-

I

d

s

w

n

si

a

A

R

d

b

v

v

P

d

g

s

d

l

w

i

C

l



---

I. *Ueber die verschiedenen Zustände der Kieselsäure; von Heinr. Rose.*

---

Die von Wöhler entdeckten interessanten Verbindungen des Kiesel, die niedrige Oxydationsstufe desselben, und seine Verbindung mit Wasserstoff, so wie die nicht minder wichtigen Untersuchungen von Marignac, über die Isomorphie der Kieselfluoride mit den Zinnfluoriden, aus denen sich ergeben hat, daß dem Kiesel ein anderes Atomgewicht als bisher zuertheilt werden muß, müssen immer mehr die Aufmerksamkeit auf die in so vieler Hinsicht räthselhafte Kieselsäure lenken. Es scheint daher zweckmäßig zu seyn, die verschiedenen Zustände derselben näher zu betrachten, besonders auch weil sich aus solchen Betrachtungen Schlüsse von einem sehr allgemeinen Interesse folgern lassen.

Wir verdanken besonders Gr. Schaffgotsch eine Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen der Kieselsäure <sup>1)</sup>). Aus diesen so wie aus anderen Beobachtungen ergeben sich folgende Resultate:

Es giebt zwei bestimmt verschiedene Zustände der Kieselsäure. In dem einen hat sie das spec. Gewicht 2,6; in dem andern das von 2,2 bis 2,3.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 findet sich nur krystallisirt, so wie mehr oder weniger krystallinisch dicht; während die Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,2 nur im amorphen Zustand erscheint.

Krystallisirte Kieselsäure bildet den Bergkrystall, den Quarz, den Amethyst, den Sandstein, so wie auch den Sand,

1) Pogg. Ann. Bd 68, S. 147

Poggendorff's Annal. Bd CVIII.

der gewöhnlich durch mechanische Zertrümmerung des Quarzes oder bisweilen auch durch Abscheidung im deutlich krystallinischen Zustand entstanden ist. Im dichten (krystallinischen) Zustand finden wir die Kieselsäure im Chalcodon, im Chrysopras, im Hornstein, im Feuerstein, in manchem aber nicht jedem versteinerten Holze und in ähnlichen Kieselmassen, welche theils durch die Art ihrer Entstehung, theils durch sehr geringe unwesentliche Beimengungen von einander in etwas sich unterscheiden. Beide Arten der Kieselsäure, die krystallisirte, und die im dichten Zustande haben dasselbe spec. Gewicht; nur ist das der letzteren um ein sehr wenig geringer, geht aber nicht unter 2,6. Auch enthält diese oft einen geringen Gehalt von Wasser und von anderen flüchtigen Bestandtheilen, welche zum Theil von der organischen Substanz herrühren, deren Raum die verdrängende Kieselsäure eingenommen hat. Aber diese fremden Bestandtheile machen nur ungefähr ein Procent aus, gewöhnlich weniger.

Dafs die dichte (krystallinische) Kieselsäure sich von der deutlich krystallisirten wesentlich nicht unterscheidet, ergibt sich daraus, dafs beide in den meisten chemischen Eigenschaften übereinstimmen, sie haben ferner ein gleiches spec. Gewicht, so wie gleiche Härte und polarisiren beide das Licht, wodurch sie sich von der amorphen Kieselsäure unterscheiden. Die krystallisirte Kieselsäure des Bergkrystalls verhält sich zu der dichten (krystallinischen) des Feuersteins wie deutlich krystallisirter Kalkspath zu einem dichten Kalkstein, wie z. B. zu dem lithographischen Steine von Soolenhofen.

Wenn der krystallisirte Quarz in einigen Eigenschaften von der dichten (krystallinischen) Kieselsäure abweicht, so rührt dies davon her, dafs diese aus einem Aggregat von kleinen Krystallen besteht. Etwas Aehnliches findet auch bei anderen Substanzen statt. So löst sich in ganzen Stücken bekanntlich der Kandiszucker langsamer in Wasser auf, als der Hutzucker. Wie ersterer wird auch der Quarz in ganzen Stücken schwerer von Auflösungsmitteln angegriffen

als die dichte Kieselsäure. Ueberzieht man die Flächen eines Bergkrystalls mit einer Wachsdecke, in welcher man Schriftzüge gemacht, und setzt das Ganze den Dämpfen der Fluorwasserstoffsäure aus, so kann man nicht auf gleiche Weise eine Aetzung hervorbringen, wie auf Glas. Eine Platte von Chalcedon aber wird auf diese Weise in derselben Zeit stark geätzt. Wählt man eine Platte, welche aus abwechselnden Lagen von Chalcedon, und deutlich krystallisirtem Quarz besteht, so wird letzterer nicht angegriffen, während die Schriftzüge auf ersterem mit der größten Deutlichkeit zu erkennen sind.

Wird aber der krystallisirte Quarz fein gepulvert und geschlämmt, so zeigt er sich wenig verschieden von einem auf gleiche Weise zubereiteten Feuerstein. Beide widerstehen auf gleiche Weise der Einwirkung einer kochenden Lösung von Kalihydrat und von kohlensaurem Alkali. Durch langes Kochen sind beide nicht unauflöslich in beiden Reagentien, aber die Mengen, die davon aufgelöst werden, sind sehr gering, während die amorphe Kieselsäure in der größten Menge durch Kochen in derselben Zeit von beiden Auflösungsmitteln aufgenommen wird.

Dafs die Kieselsäure von der dichten krystallinischen Beschaffenheit, wie sie z. B. im Feuerstein vorkommt, nur auf nassem Wege entstanden seyn kann, kann wohl von Niemand bezweifelt werden. In dem versteinerten Holze, in welchem oft ganze Drusen von krystallisirtem Quarze vorkommen, erkennen wir noch die ganze Structur des Holzes im unverletzten Zustande. Bei diesem glückt es sogar bisweilen in dünnen Schliffen sehr deutlich gebildete Querdurchschnitte von dem regulären sechseeitigen Prisma des krystallisirten Quarzes mikroskopisch als Ausfüllung der Zellen wahrzunehmen. In dem Feuerstein hat Ehrenberg noch deutliche Infusorien gefunden, und eben so bildet bekanntlich Feuerstein die Ausfüllungsmasse von Versteinierungen der verschiedensten Animalien.

Dafs aber auch die deutlich krystallisirte Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, wie sie im Bergkrystall und im

Quarz erscheint, wahrscheinlich nur auf nassem Wege oder doch nur mit Hülfe des Wassers entstanden seyn kann, kann aus einer Reihe von Thatsachen geschlossen werden.

Es ist gelungen, die Kieselsäure im krystallisirten Zustande von der Form des Bergkrystalls künstlich darzustellen, aber nur auf nassem Wege. Indem Sénarmont Kieselsäure im Zustande des Ausscheidens in Wasser löste, das mit Kohlensäure angeschwängert, oder besser noch mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt war, und eine solche Lösung in verschlossenen Gefäßen langsam bis zu 200° bis 300° erhitze, erhielt er kleine Krystalle mit allen Eigenschaften des Quarzes <sup>1)</sup>. Wenn aber Veränderungen in einer Lösung bei erhöhter Temperatur entstehen, so erfolgten dieselben gewöhnlich auch bei niedrigerer Temperatur nur in einer bei weitem längeren Zeit.

Früher schon hatte Daubrée Kieselsäure im krystallinischem Zustand, aber nicht im deutlich krystallisirten Zustand erhalten, indem er Chlorkieselgas und auch Fluorkieselgas mit Wasserdämpfen gemengt durch eine glühende Porcellanröhre streichen liefs <sup>2)</sup>. Später erhielt er aber deutliche Quarzkrystalle, indem er Glas durch Wasser bei erhöhter Temperatur und Druck zersetzte <sup>3)</sup>. Die kiesel-saure Kalkerde des Glases bildete Tafelspath, die Alkalien hingegen und die Kieselsäure lösten sich auf, aber letztere krystallisirte aus der Lösung als Quarz und bildete Incrustationen, die denen, welche in der Natur vorkommen, ähnlich waren. Die erhaltenen Quarzkrystalle waren oft von einer vollkommenen Durchsichtigkeit und erreichten bisweilen die Länge von zwei Millimetern.

Dafs die krystallisirte Kieselsäure sich in vielen Formationen neben der dichten krystallinischen gebildet hat, und noch bildet, zeigt ebenfalls, dafs sie auf nassem Wege erzeugt werden kann.

Dahingegen ist es nicht gelungen, krystallisirte oder

1) *Ann. de chim. et de phys.*, 3. Reihe, Bd. 32, S. 142.

2) *Annales des mines*, 4. Reihe, Bd. 16, S. 138.

3) *Compt. rendus*, 2. Semester Bd. 57, S. 792.

krystallinisch-dichte Kieselsäure durch Schmelzung zu erhalten, obgleich mannichfaltige Versuche darüber angestellt worden sind.

Der Hauptgrund gegen die Annahme, daß der Quarz vor seiner Erstarrung im feurig geschmolzenen Zustande gewesen, ist der Umstand, daß, wenn man durch eine hohe Temperatur den Quarz zum Schmelzen gebracht hat, der geschmolzene Quarz eine ganz andere Modification der Kieselsäure bildet, nämlich die von der Dichtigkeit 2,2.

Es ist schon früher Davy, Clarke, Stromeyer, Marcet und anderen gelungen, Kieselsäure zu einer klaren Perle zu schmelzen; in neuerer Zeit aber haben Gaudin und Ch. St. Clairé-Déville es dahin gebracht, bedeutende Mengen von Quarzkrystallen, also Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, zu großen Tropfen zu schmelzen und zu Fäden auszuziehen <sup>1)</sup>. Später ist es Déville gelungen, selbst Mengen von Kieselsäure von 30 Grm. zum Schmelzen zu bringen <sup>2)</sup>. Diese Kieselsäure ist aber nach dem Schmelzen vollkommen amorph, vollkommen durchsichtig wie Glas und hat das spec. Gewicht 2,2. Von einer solchen geringen Dichtigkeit findet man keine krystallinische Kieselsäure in der Natur, namentlich nicht im Granit.

Man könnte vielleicht annehmen, daß die geschmolzene Kieselsäure durch sehr allmähliches Erkalten in den krystallisirten Zustand, wie sie sich im Granite findet, übergegangen sey, oder auch durch eine längedauernde erhöhte Temperatur, bei welcher sie aber nicht zum Schmelzen kommen konnte, wie das Glas, dem die Kieselsäure in so fern ähnlich ist, als es auch beim Schmelzen eine teigige Masse bildet. Es ist dieß aber unwahrscheinlich. Wenn auch der Granit bei seinem Erstarren aus dem geschmolzenen Zustande durch eine äufsert allmähliche Abkühlung erkaltet seyn sollte, so konnte dieß doch bei den ungeheuren Massen der Gebirgsart nicht so vollkommen gleichförmig geschehen, daß nicht an einigen Stellen sie etwas rascher

1) *Comptes rendus* Bd. 40, S. 769.

2) *Ann. de chim. et de phys.* 3. Reihe, Bd. 46, S. 202.

hätte erfolgen müssen. Aber nirgends, auch nicht da, wo eine schnellere Abkühlung hätte stattfinden können, findet man meines Wissens im Granite eine Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2.

Was nun aber die Veränderungen betrifft, welche die Kieselsäure erleidet, wenn sie einer hohen Temperatur lange ausgesetzt wird, bei welcher sie zwar noch nicht schmilzt, welche aber der, bei welcher die Schmelzung eintritt, sehr nahe liegt, so habe ich darüber eine Reihe von Versuchen angestellt.

Es wurde die Kieselsäure von verschiedenen Modificationen der höchsten Temperatur des Gutfens der hiesigen königl. Porcellanmanufactur ausgesetzt <sup>1)</sup>. Die Temperatur, an den heißesten Stellen desselben ist nach den Versuchen des Hrn. Elsner, ungefähr 2000° C. und diese hohe Hitze wirkte ungefähr 18 Stunden auf die Substanzen, worauf sie sehr allmählich abkühlten.

Die verschiedenen Arten der Kieselsäure wurden in Platintiegeln dieser Hitze ausgesetzt. Die Tiegel wurden, damit sie durch die Versuche am Gewichte nicht kleine Veränderungen erleiden könnten, in gröfsere Platintiegel gesetzt, und ein Zusammenschweifen des Platins der beiden Tiegel an den Berührungstellen durch Magnesia verhindert.

Ein vollkommen durchsichtiger Bergkrystall, der keine Sprünge zeigte, veränderte sich durch die Hitze des Porcellanofens nicht. Sein absolutes Gewicht war dasselbe geblieben und ebenso sein spec. Gewicht; denn dasselbe war vor dem Versuche 2,651, und nach demselben 2,650. Nur der Theil des Krystalls, der den Wänden des Tiegels zugekehrt war, und wo die Abkühlung etwas schneller stattfinden mußte, hatte kleine Risse bekommen und war dadurch undurchsichtig geworden. Das Platin des Tiegels war durch die hohe Temperatur dem Schmelzen nahe gewesen, und zeigte ein etwas krystallinisches Ansehen. Da wo Kanten vom Prisma des Krystalls die Wände des Tiegels

1) Ich verdanke der großen Gefälligkeit der HH. Kolbe und Elsner die Benutzung dieses Ofens.

berührten, hatten sich Einschnitte gebildet; der Krystall war aber mit dem Metall nicht zusammengesintert.

Wurden aber Krystalle von derselben Druse, und von demselben spec. Gewicht, bei denen die Zuspitzungen und die daran gränzenden Theile des Prismas zwar vollkommen durchsichtig, die unteren Theile desselben aber voller kleiner Sprünge und daher weniger durchsichtig waren, derselben Hitze des Ofens ausgesetzt, so blieben die durchsichtigen Theile des Bergkrystalls vollkommen unverändert, die weniger durchsichtigen Theile derselben aber waren noch undurchsichtiger geworden, und ließen sich mit den Fingern zu einem groben Pulver zerdrücken. Dasselbe bestand noch größtentheils aus durchsichtigen groben Stücken und Körnern von unverändertem Bergkrystall, andere Stücke hingegen waren opalartig geworden, und ließen sich leicht zu Pulver reiben. Das grobe Pulver hatte ein spec. Gewicht von 2,613. Ein kleiner Theil der Kieselsäure des Krystalls war also in eine Modification von geringerer Dichtigkeit übergegangen.

Ein völlig unverletzter Bergkrystall widersteht also einer lange anhaltenden Temperatur besser als ein anderer, dessen Prisma an einigen Stellen durch Zerklüftungen verletzt war. Es liefs sich vermuthen, dafs der Bergkrystall von sehr starker Zertheilung einer starken Erhitzung noch weniger Widerstand leisten würde.

Es wurde deshalb ein vollkommen klarer, unverletzter Bergkrystall aufs feinste auf einer Agatplatte präparirt, und das Pulver in einem Platintiegel der hohen Temperatur des Porcellanofens ausgesetzt. Es sinterte dadurch zu einem Kuchen zusammen, der sich aber leicht zerdrücken liefs. Die Dichtigkeit des Pulvers war nun 2,394. Dasselbe Pulver wurde zum zweiten Male der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt. Es war weniger zusammengesintert, als wie durch die erste Behandlung. Das spec. Gew. des Pulvers war bis 2,329 verringert.

Quarz, von weißem Flins bei Schreibershau in Schlesien, welcher für die dortige Josephinen Glashütte calcinirt und

dann ins Wasser geworfen wird, um leicht pulverisirt werden zu können, hatte durch das Glühen seine ursprüngliche Dichtigkeit fast nicht verändert und zeigte das spec. Gew. 2,646.

Feuerstein von schwärzlicher Farbe und von einer Dichtigkeit von 2,591 behielt durch die Hitze des Porcellanofens zwar seine Form, seine Kanten hatten sogar durch ihre Berührung mit dem Platin Einschnitte in demselben hervorgebracht, er war aber vollständig weiß geworden, und liefs sich mit der gröfsten Leichtigkeit im Mörser zu einem feinen Pulver zerreiben. Das spec. Gewicht eines ganzen Stücks war 2,218 geworden; als feines Pulver zeigte es aber die Dichtigkeit 2,237.

Das Resultat dieser Versuche erscheint mir von Interesse. Man ersieht daraus, dafs ein und dieselbe hohe Temperatur auf dieselbe Materie in derselben Zeit verschieden einwirkt, je nachdem diese Materie aus einem einzigen ganz unverletzten Krystalle, oder aus Pulver, oder aus einem Aggregat von kleinen Krystallen besteht, wie dies in dem Feuerstein der Fall ist. Aber auch der Umstand ist bemerkenswerth, dafs durch eine hohe Temperatur, welche aber noch nicht das Schmelzen der Kieselsäure bewirken konnte, die krystallinische Kieselsäure ohne auch nur eine anfangende Schmelzung zu zeigen, in die amorphe Modification übergehen kann.

Die zweite Modification der Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 erhält man, ausser durch das Schmelzen oder durch das starke Erhitzen der krystallisirten Kieselsäure auf mehrerlei Weise. Sie entsteht, wenn man die Säure von dem spec. Gewichte 2,6 mit Alkalien oder mit anderen starken Basen schmelzt, und die erhaltenen Silicate durch stärkere Säuren zersetzt. Die Kieselsäure scheidet sich in Gestalt dicker gelatinöser Flocken aus, die durch hinzugefügtes Wasser sich nicht auflösen. Die ganze Masse der Kieselsäure wird aber nicht gefällt, sondern ein Theil bleibt aufgelöst; durch längeres Stehen erstarrt diese Lösung zu einer Gallerte. War bei der Zersetzung des Silicats viel Wasser oder eine sehr verdünnte Säure angewandt worden,



so wird anfangs keine Ausscheidung der Kieselsäure bewirkt; gewöhnlich aber erstarrt durch langes Stehen das Ganze zu einer zitternden durchsichtigen Gallerte. Verdünnt man diese mit Wasser, so bleibt fast alle Kieselsäure in Gestalt von Flocken ungelöst. Die Lösung des Silicats muß mit sehr vielem Wasser verdünnt worden seyn, wenn nach Uebersättigung mit einer Säure diese Erscheinung nicht eintritt; aber auch in diesem Falle bemerkt man nach sehr langem Stehen, freilich oft erst nach Wochen und Monaten Andeutungen von einer gallertartigen Ausscheidung der Kieselsäure. Diese gallertartige Ausscheidung der Kieselsäure erfolgt um so weniger und um so langsamer je mehr Salze in der Lösung sind; also auch je mehr Alkali beim Schmelzen angewandt worden war. Concentrirt man eine sauer gemachte klare Lösung durch Abdampfen, so erstarrt sie bei einer gewissen Concentration nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte und setzt man das Abdampfen bis zur völligen Trockniß fort, so hat bekanntlich die ausgeschiedene Kieselsäure ihren gallertartigen Zustand verloren, und nimmt denselben auch nicht durch irgend eine Behandlung mit Wasser oder mit Säuren wieder an. Sie ist pulverförmig geworden und hat das spec. Gewicht 2,2, das unter gewissen Umständen bisweilen bis zu 2,3 steigen kann.

Die in der Natur vorkommenden Silicate verhalten sich bekanntlich gegen Reagentien, namentlich gegen stärkere Säuren, verschieden. Sie werden entweder durch Säuren zersetzt, oder sie widerstehen der Einwirkung selbst oft der stärksten Säuren.

Aber auch die durch Säuren zersetzbaren Silicate verhalten sich gegen dieselben verschieden.

Einige aber nur sehr wenige kieselsaure Verbindungen lösen sich im gepulverten Zustande wie viele der künstlich dargestellten alkalischen Silicate vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit in Säuren auf. Es muß dazu aber die Säure verdünnt angewandt werden, denn namentlich mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelatiniren diese Silicate. Alle Säuren äufsern auf diese Mineralien dieselbe auflösende

Wirkung, und zwar nicht nur mineralische Säuren, sondern auch Oxalsäure, Weinsteinsäure und Essigsäure. Die Lösungen gelatiniren erst, wenn man sie durch Abdampfen concentrirt hat, oder auch nach sehr langem Stehen. Die abgeschiedene Kieselsäure ist dann von der Dichtigkeit 2,2.

Zu diesen Mineralien gehören nur der Sodalit, der Can-cinit, der Nosean, der Hauyn und der Lasurstein.

Die meisten der durch Säuren zersetzbaren Silicate erstarren, wenn man sie im fein gepulverten Zustande mit Säuren namentlich mit nicht zu verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergießt, nach kurzer Zeit zu einer gelatinösen Masse. Wendet man eine verdünnte Säure an, so scheidet sich nach einiger Zeit der größte Theil der Kieselsäure oder fast die ganze Menge derselben in Gestalt unlöslicher flockiger Klümpchen aus. Dasselbe geschieht, wenn man die Gallerte mit Wasser verdünnt. Lassen sich die Silicate sehr leicht durch Säuren zersetzen, und wendet man Stückchen und nicht Pulver an, so läßt die gallertartige durchsichtige ausgeschiedene Kieselsäure noch deutlich die Form der Stücke erkennen. Es ist dieß namentlich bei dem Tafelspathe der Fall <sup>1)</sup>.

Die auf diese Weise ausgeschiedene Kieselsäure ist ebenfalls von der Dichtigkeit 2,2.

Zu diesen kieselsauren Verbindungen gehören besonders diejenigen, welche man im Allgemeinen Zeolithe nennt, von denen jedoch einige wenige sich auf eine andere Weise gegen Säuren verhalten. Es sind namentlich die Silicate mit Krystallwasser, welche mit Säuren gelatiniren, jedoch, wie weiter unten bemerkt werden soll, nicht alle, und andererseits geben auch mehrere ganz wasserfreie Silicate mit Säuren eine Gallerte, wie z. B. der Nephelin und Elaeolith, der Gadolinit und andere.

Mehrere von den Zeolithen, welche durch Säuren gelatiniren, können sich in sehr verdünnten Säuren vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auflösen, während sie durch etwas stärkere, aber immer noch verdünnte Säuren in eine

1) Gilbert's Ann Bd 72, S. 70.

Gallerte verwandelt werden. Von dieser Art ist namentlich der Mesotyp.

Wenn man Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6, oder auch andere Kieselsäure oder irgend ein Silicat, es mag schwer oder leicht durch Säuren zu zerlegen seyn, mit kohlensaurem Alkali geschmelzt hat, so hat sich ein wasserfreies Silicat von dieser Art gebildet; nur enthält dasselbe noch beigemengtes kohlensaures Alkali.

Die kieselsauren Verbindungen mit Krystallwasser, welche durch Säuren leicht zersetzt werden, verlieren diese Eigenschaft, wenn sie geglüht worden sind. Damour hat gezeigt, dafs bei diesen der Wassergehalt bei Temperaturen zwischen  $40^{\circ}$  und dem dunklen Rothglühen fortlebt, dafs sie aber dann noch das Wasser aus der wasserhaltigen Luft wieder aufnehmen können. Werden sie aber stärker geglüht, so werden sie im gepulverten Zustande durch Säuren gar nicht oder unvollständig zerlegt, oder es scheidet sich bei längerer Behandlung mit starken Säuren die Kieselsäure als Pulver und nicht als schleimige Gallerte aus.

Auch mehrere von den Silicaten, welche wasserfrei sind, und bei deren Zersetzung durch Säuren die Kieselsäure sich gallertartig ausscheidet, werden nach dem Glühen durch Säuren nicht oder schwer zersetzt; die Kieselsäure scheidet sich auch dann aber als Pulver und nicht als Gallerte aus. Diefs ist namentlich bei dem Gadolinite der Fall.

Einige in der Natur vorkommende kieselsaure Verbindungen werden im fein gepulverten Zustande durch Säuren so zersetzt, dafs sie keine Gallerte bilden, sondern dafs sich die Kieselsäure wie bei den so eben erwähnten geglühten wasserhaltigen Zeolithen als Pulver abscheidet. Im Ganzen werden diese Mineralien schwer und oft nur sehr unvollkommen zerlegt und erfordern eine längere Digestion mit der concentrirten Säure. Zu diesen Mineralien gehören auch wie schon oben bemerkt wurde einige Zeolithe mit Krystallwasser wie der Stilbit, der Epistilbit und der Desmin.

Die Kieselsäure, welche auf diese Weise ausgeschieden

wird, hat wenn sie rein erhalten worden ist, das spec. Gewicht 2,2.

Manche Mineralien, welche oft eine sehr ähnliche Zusammensetzung und sogar bisweilen dieselbe Form besitzen, unterscheiden sich durch das verschiedene Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure wesentlich von einander. So giebt das Pulver des Analcims mit Chlorwasserstoffsäure eine Gallerte, während aus dem Leucit, der kein Wasser enthält, sonst aber eine ganz analoge Zusammensetzung mit dem Analcim theilt, nur dafs dieser Natron, jener Kali enthält, die Kieselsäure als Pulver abgeschieden wird <sup>1)</sup>.

Zwischen den in der Natur vorkommenden Silicaten, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, und denen, welche durch dieselben zersetzt werden, findet keine strenge Gränze statt. Viele von denen, die zu den durch Säuren nicht zersetzbaaren Mineralien gerechnet werden, lassen sich im sehr fein gepulverten Zustande durch anhaltende Digestion mit starken concentrirten Säuren oft theilweise, oft größtentheils zersetzen, und der Einwirkung der concentrirten Schwe-

1) Es hat dieß Fuchs zu der Annahme verleitet, dafs der Leucit, der nur in vulkanischen Laven gefunden wird, und bei ziemlich hohen Temperaturen nicht schmelzbar ist, ursprünglich wie der Analcim, mit dem er eine Krystallform theilt (die indessen zum regulären System gehört, und den verschiedensten Substanzen angehören kann), Wasser enthalten habe, und nur durch die höhere Temperatur einer vulkanischen Thätigkeit wasserfrei geworden, und ohne zu schmelzen und die Krystallform zu verändern in einen Zustand der Dichtigkeit versetzt worden sey, in welchem er die Eigenschaft durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure eine Gallerte zu erzeugen, gänzlich verloren habe. Es ist hierbei zu bemerken, dafs das vulkanische Feuer, dem der Leucit nach dieser Ansicht ausgesetzt gewesen ist, noch nicht den Hitzegrad der Gütöfen der hiesigen königl. Porcellanfabrik erreicht hat, durch welchen es Klaproth (Beiträge Bd. I, S. 20) gelang, beim Leucit eine anfangende Schmelzung zu erreichen, während er freilich im Innern noch wenig dadurch verändert wurde und noch stark glänzend erschien; die inliegende Hornblende (es muß wohl heißen Augit) war aber dadurch zu einzelnen schwarzen Tröpfchen geschmolzt. Auch Rammelsberg ist es gelungen, den Leucit mittelst des Knallgasgebläses, und zwar zu einem durchsichtigen Glase zu schmelzen. (Pogg. Ann. Bd. 98, S. 142).

felsäure bei erhöhter Temperatur widersteht wohl kaum irgend ein Silicat bei feiner Zertheilung. Aber immer scheidet sich bei schweren durch Säuren zersetzbaren Silicaten die Kieselsäure als feines Pulver, und nicht im gallertartigen Zustande ab. Eine etwas strengere Gränze läßt sich hingegen unter den Silicaten hinsichtlich der Art und Weise ziehen, wie die Kieselsäure aus denselben durch Säuren, ob im schleimig gallertartigen Zustand, ob als Pulver abgeschieden wird.

Aus der verschiedenen Art wie die Kieselsäure aus den Silicaten durch Säuren sich abscheidet, hat man geschlossen, daß sie in zwei verschiedenen isomerischen Zuständen in denselben enthalten sey. Dieser Meinung ist Bischoff<sup>1)</sup>. Unterstützt wird sie durch die oben erwähnte Thatsache, daß ungeglühte Zeolithe die Kieselsäure im gallertartigen Zustande, geglühte als Pulver abscheiden.

Zur nähern Prüfung dieser Ansicht wurde die Kieselsäure, welche aus den Silicaten im pulverigen, und im schleimig-gallertartigen Zustande ausgeschieden worden, genauer untersucht.

Es wurde zur Darstellung der Kieselsäure im pulverigen Zustande der Stilbit gewählt, der im fein zertheilten Zustande mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure 8 Tage hindurch theils bei erhöhter Temperatur, die oft bis zum Kochen stieg, theils bei gewöhnlicher digerirt wurde. Die ausgeschiedene und vollkommen ausgewaschene Kieselsäure wurde bei 150° C. getrocknet. Die Dichtigkeit derselben war 2,145. Die so getrocknete Kieselsäure enthielt indessen noch Wasser, und zwar 4,85 Proc., welches durch gelindes Glühen daraus ausgetrieben wurde. Die gelind geglühte Kieselsäure zeigte das spec. Gewicht 2,1897; nachdem sie eine halbe Stunde dem Weifsglühen nahe erhitzt worden war, hatte sie die Dichtigkeit 2,206 erreicht.

Zur Darstellung der schleimig-gallertartigen Kieselsäure diente Apophyllit, der im fein zertheilten Zustande ebenfalls durch sehr concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt

1) Dessen Lehrbuch der chem. und phys. Geologie, Bd. 2, S. 1221.

wurde. Die gelinde geglühte Kieselsäure hatte das spec. Gewicht 2,218, und nachdem sie eine halbe Stunde nahe bis zum Weifsglühen erhitzt worden war, die Dichtigkeit 2,22.

Wir sehen also, daß die Kieselsäure, wenn sie aus den Silicaten durch Zersetzung mittelst starker Säuren sich auf verschiedene Weise absondert, doch von derselben Dichtigkeit und von denselben Eigenschaften ist.

Wird die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 lange dem Weifsglühen ausgesetzt, so kann ihr spec. Gewicht sich bis zu 2,3 vermehren. Kieselsäure, aus Analysen von Silicaten, die nach langem Rothglühen eine Dichtigkeit von 2,251 zeigte, erhielt nach dem Glühen im Porcellanofen das spec. Gewicht 2,311. In ihrem äußern Ansehen hatte sie sich nicht verändert und hatte keine annähernde Schmelzung oder Zusammensinterung erlitten.

In sehr vielen Fällen enthält die als Pulver aus den Silicaten abgeschiedene Kieselsäure noch fremde Bestandtheile, wenn auch oft nur in geringer Menge. Kocht man sie mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlen-saurem Kali oder Natron, so löst sie sich auch durch langes Kochen, und auch bei einem großen Ueberschusse von kohlen-saurem Alkali nicht ganz vollständig auf. Das ungelöst Zurückbleibende besteht dann gewöhnlich aus Kieselsäure, die nur mit geringen Mengen, gewöhnlich nur mit einigen Procenten von Thonerde, Kalkerde und anderen Basen verbunden ist, durch deren Gegenwart aber die Kieselsäure die Eigenschaft verliert, sich beim Kochen in einem Ueberschusse von kohlen-saurem Alkali vollständig aufzulösen. Die Kieselsäure bildet mit der geringen Menge von Basen ein sehr saures Silicat <sup>1)</sup>.

Berzelius, der bei der Ausarbeitung der letzten Aus-

1) Man sollte es daher bei quantitativen Analysen nie unterlassen eine Kieselsäure, die durch Säuren aus Silicaten pulverförmig ausgeschieden worden, einer ferneren Untersuchung zu unterwerfen, was bei der Kieselsäure, die sich im schleimig-gallertartigen Zustand abgesondert hat, kaum nöthig ist.

gabe seines Lehrbuchs den Unterschied der verschiedenen Dichtigkeiten der Kieselsäure nicht kannte, nahm zwei isomerische Modificationen derselben an; eine im Wasser und in verdünnten Säuren lösliche (<sup>b</sup>Kieselsäure) und eine darin unlösliche (<sup>a</sup>Kieselsäure). Erstere kann in letztere übergehen. Je verdünnter die Säuren sind, um so langsamer geschieht die Verwandlung der einen Modification in die andere. Wenn man die Lösung des kieselsauren Kalis durch eine Säure zersetzt, so scheidet sich der größte Theil der Kieselsäure gallertartig aus; verdünnt man die Lösung vorher aber mit vielem Wasser, so bleibt sie nach der Uebersättigung mittelst einer starken Säure vollkommen klar; nach sehr langer Zeit, wenn die Verdünnung nicht zu weit getrieben worden, verwandelt, wie dieß schon oben bemerkt wurde, sie sich in eine zitternde Gallerte, und das um so langsamer, oft erst nach Wochen und Monaten, je mehr Wasser zum kieselsauren Kali hinzugefügt worden war.

Schon bloßes Wasser kann bisweilen die Ausscheidung der löslichen Kieselsäure im gallertartigen Zustand bedingen. Berzelius hat gezeigt, und Frémy hat es später bestätigt, daß Schwefelkiesel sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser vollständig auflöst; nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Menge des angewandten Wassers scheidet sich aber die aufgelöste Kieselsäure gallertartig aus.

Die Kieselsäure, besonders wenn sie sich im gallertartigen Zustand abgeschieden hat, ist im Wasser vor dem Glühen in einem geringen Maasse löslich.

Wenn die Kieselsäure sich ausgeschieden hat, ob im schleimig-gallertartigen oder im pulverförmigen Zustand, so ist sie, wie wir gesehen haben, von derselben Beschaffenheit. Die Kieselsäure in ihrer Lösung im Wasser kann aber nicht als eine besondere Modification angesehen werden; wir wissen nicht, ob sie in ihrer Lösung als amorphe oder als krystallisirte Kieselsäure enthalten ist. Es hängt von der mehr oder weniger innigen Verbindung der Kieselsäure mit den Basen in den verschiedenen Silicaten ab,

ob sie aus diesen durch Säuren im pulverförmigen oder gallertartigen Zustand abgeschieden wird. Aus künstlich durch Schmelzen dargestellten Silicaten wird die Kieselsäure bald pulverförmig bald mehr gallertartig ausgeschieden, wenn diese bei stärkerer, oder bei schwächerer Hitze dargestellt worden sind.

Die amorphe Kieselsäure wird ferner durch Zersetzung des Fluorkieselgases mittelst Wassers erhalten. Diese Kieselsäure, nachdem sie sich gallertartig ausgeschieden, ist löslicher im Wasser als irgend eine, welche auf andere Weise dargestellt worden ist. Sie ist nach dem Trocknen von solcher feinen Zertheilung, und bildet ein so feines Pulver, daß, nachdem es gut getrocknet worden, es in einem Glase beim Schütteln desselben wie eine Flüssigkeit Wellen schlagen kann. Wegen der außerordentlich voluminösen Beschaffenheit desselben ist es schon schwer das absolute Gewicht von einer gewissen Menge mit Sicherheit zu bestimmen: noch bei weitem schwieriger ist aber die Bestimmung des specifischen Gewichts. Graf Schaffgotsch hat dasselbe aber zu 2,2 bestimmt. Sie polarisirt das Licht nicht, ist daher amorph, wie andere Kieselsäure, welche sich gallertartig ausgeschieden hat. Wegen ihrer großen Zertheilung besitzt sie die chemischen Eigenschaften der amorphen Kieselsäure im höchsten Grade. — Wird diese Kieselsäure lange und anhaltend einem Weisgöhlchen ausgesetzt, so erhält sie, wie auch schon Gr. Schaffgotsch gefunden hat, die Dichtigkeit 2,301. Nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen, hatte sie das specifische Gewicht 2,291.

Auch die Kieselpanzer der Infusorien bestehen aus amorpher Kieselsäure. Sie polarisiren das Licht nicht, und haben nach Graf Schaffgotsch die Dichtigkeit 2,2. Infusorienpanzer aus der Lüneburger Haide, lange mit Chlorwasserstoffsäure und mit Wasser behandelt, hatten nach anhaltendem Rothglühen das specifische Gewicht 2,224; dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, zeigten sie die Dichtigkeit 2,303. — Wenn daher auf nassem Wege durch



die Natur die krystallisirte Kieselsäure von dem specifischen Gewichte 2,6 durch einen unorganischen Proceß gebildet wird, und gebildet worden ist, so verwandelt sich noch fortwährend dieselbe in amorphe Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 durch organische Processe.

Die beiden Modificationen der Kieselsäure von den Dichtigkeiten 2,6 und 2,2 unterscheiden sich wesentlich von einander in ihren chemischen Eigenschaften, wie dieß schon seit längerer Zeit bemerkt worden ist, während sie in manchen physikalischen Eigenschaften übereinstimmen. So besitzt das Glas, das durch Schmelzung des Bergkrystalls dargestellt worden ist, wie auch mancher in der Natur vorkommende Opal eine ähnliche Härte wie der krystallisirte Bergkrystall.

Der fein pulverisirte Bergkrystall und der Feuerstein sind nicht ganz unauflöslich durchs Kochen in einer verdünnten Lösung von Kalihydrat, aber die Menge des Gelösten ist sehr gering gegen die, welche von derselben Menge von Kalilösung an Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 aufgenommen wird. Während 1 Theil Kieselsäure, aus dem Fluorkieselgase durch Wasser erhalten, sich leicht und vollständig durchs Kochen in einer Kalilösung löste, die 2 Theile festes Kalihydrat enthielt, wird von einer gleichen Lösung aus einem Theile fein pulverisirten Quarz nur 0,009 Theile und aus einem Theile pulverisirten Feuerstein nur 0,038 Theile Kieselsäure durchs Kochen gelöst.

Daher eignet sich nur die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 zur Darstellung eines kieselsauren Alkalis auf nassem Wege, und besonders ist es die Kieselsäure der Infusorienpanzer der Lüneburger Haide, welche man in grosser Menge und in reinem Zustand erhält, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit behandelt, und darauf mit Wasser auswäscht, durch welche man durch Kochen mit Lösungen von Kali- und Natronhydrat mit grosser Leichtigkeit ein kieselsaures Alkali erhält, wie dieß

erst durchs Schmelzen des Quarzes mit festem Alkalihydrat darzustellen ist.

Die Lösungen der feuerbeständigen kohlensauen Alkalien verhalten sich gegen die beiden Modificationen der Kieselsäure auf eine ähnliche Weise. Die feingepulverte krystallisirte Kieselsäure des Quarzes und des Feuersteins ist durchs Kochen nicht ganz unauflöslich darin, aber von einer concentrirten Lösung des kohlensauen Natrons wird von der Kieselsäure aus dem Fluorkiesel 15 mal mehr durchs Kochen aufgelöst als von sehr fein gepulvertem Quarze und Feuerstein, welche beide eine gleich geringe Löslichkeit gegen die Lösung des kohlensauen Alkali zeigen.

Während eine concentrirte rauchende Fluorwasserstoffsäure sich äußerst stark erwärmt und aufbraust, wenn Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 in sie getragen wird, wird die feinpulverisirte Kieselsäure von dem specifischen Gewichte 2,6 langsam und ruhig von derselben aufgelöst. Eine geringe Erwärmung ist mehr zu bemerken, wenn Feuerstein, als wenn Quarz aufgelöst wird. Aber auch der Quarz löst sich, wenn auch nur langsam, vollständig in rauchender Fluorwasserstoffsäure auf.

Die Silicate verhalten sich gegen die Fluorwasserstoffsäure ähnlich wie gegen Chlorwasserstoffsäure; im Allgemeinen indessen zersetzt jene Säure die kieselsauren Verbindungen mit mehr Energie als Chlorwasserstoffsäure. Solche Silicate, welche durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzt werden, und aus welchen die Kieselsäure gallertartig durch sie ausgeschieden wird, werden durch die Fluorwasserstoffsäure mit derselben Heftigkeit zersetzt und aufgelöst, wie die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2. Diejenigen, welche mehr der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, werden schwerer und langsam aber doch vollkommener als durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Bei Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat man den großen Vortheil durch die vollständige Lösung des Silicats sich von der vollständigen Zersetzung desselben zu überzeugen. Selbst die feldspathartigen Mineralien lösen sich in rauchender Fluor-

wasserstoffsäure auf, und wenn durch eine schwächere Säure etwas ungelöst bleibt, so besteht dies aus nicht aufgeschlossenen aber sehr verändertem Mineral. Nur diejenigen Silicate, welche selbst durchs Schmelzen mit kohlen-saurem Alkali oft nicht ganz vollständig zersetzt werden, werden auch nur schwierig und etwas unvollständig durch Fluorwasserstoffsäure zerlegt, wie z. B. der Zirkon.

Die beiden Modificationen der Kieselsäure verhalten sich wie gegen Fluorwasserstoffsäure auch verschieden gegen Fluorammonium <sup>1)</sup>. Mengt man die Säure von der Dichtigkeit 2,2 mit der zwei- oder dreifachen Menge des Salzes, und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, so wird dieselbe vollständig ohne Rückstand verflüchtigt. Mengt man hingegen fein gepulverten Quarz mit Fluorammonium, so wird derselbe weit schwieriger verflüchtigt. Man muß das Mengen mit neuen Quantitäten von Fluorammonium und

- 1) Dieses Salz, welches bei der Zersetzung der Silicate eine große Anwendung finden wird, läßt sich leicht rein aus mancher käuflichen unreinen Fluorwasserstoffsäure darstellen. Dieselbe enthält gewöhnlich viel Fluorkiesel, etwas Eisen, Blei und auch Fluorcalcium. Man übersättigt sie mit Ammoniak, zu welchem man etwas kohlen-saures Ammoniak und Schwefelammonium hinzufügt, läßt das Ganze in einem Glasgefäße sich absetzen und dampft die filtrirte Flüssigkeit in einer Platinschale im Wasserbade bis zur Trocknifs ab. Sie wird bald sauer und man muß von Zeit zu Zeit etwas festes kohlen-saures Ammoniak in die Flüssigkeit bringen. Wenn die Lösung fest zu werden beginnt, muß man mit einem Platinspatel umrühren, und in der fest gewordenen Masse sorgfältig durch einen Platin- oder Silberspatel oder Löffel alle Klümpchen zerdrücken, worauf man das Salz sorgfältig austrocknet. Es ist immer, wenn man auch viel Ammoniak beim Abdampfen hinzugefügt hat, ein saures Salz, und besteht aus Fluorammonium und Fluorwasserstoff. Man darf es nur in Platin- oder Silbergefäßen oder in Schachteln von Guttapercha, aber nicht in Schachteln von gewöhnlicher Pappe, in denen es feucht wird, und auch nicht selbst kurze Zeit in Glas- oder Porcellangefäßen aufbewahren. Mit der erwähnten Vorsicht bereitet zieht es bei gewöhnlicher Temperatur keine Feuchtigkeit aus der Luft an (wie dies in einigen Lehrbüchern angegeben wird). Enthält es aber Klümpchen, die beim Trocknen nicht zerdrückt worden sind, so wird es an der Luft leicht feucht.

das Erhitzen drei- bis viermal wiederholen, um denselben vollständig zu verflüchtigen <sup>1)</sup>

Wenn die Kieselsäure des Bergkrystalls und des Quarzes geschmolzen worden ist, so hat dieselbe, wie dies schon oben angeführt worden ist, ihre große Dichtigkeit verloren, und das spec. Gewicht 2,2 angenommen. Aber zugleich hat sie auch die chemischen Eigenschaften, durch welche sich die Säure von der Dichtigkeit 2,6 auszeichnet, verloren. Ich fand, daß die geschmolzene Kieselsäure des Bergkrystalls im fein gepulverten Zustande in Lösungen von Kalihydrat und von kohlensaurem Natron durchs Kochen ebenso löslich ist, wie die Kieselsäure aus dem Fluorkiesel, und in concentrirter Fluorwasserstoffsäure löst sie sich wie diese unter starker Erwärmung schnell und vollkommen auf. Die Kieselsäure des Bergkrystalls hat ferner durchs Schmelzen,

- 1) Durch Fluorammonium lassen sich die Silicate weit vollständiger als durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Selbst solche Silicate, die sich nur schwierig und unvollständig sowohl durch Fluorwasserstoffsäure als auch durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegen lassen, werden durch die Behandlung mit Fluorammonium vollständig zersetzt. Man mengt das feingepulverte Silicat mit der sechsfachen Menge des Salzes in einer Platinschale, setzt etwas Wasser hinzu, um das Ganze zu einem Brei anzurühren, erwärmt das Ganze gelinde, erhöht allmählig die Temperatur bis zum Rothglühen und erhitzt so lange bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln. Gewöhnlich ist das Silicat bei der ersten Behandlung vollständig zersetzt. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure behandelt und die überschüssige Schwefelsäure abgedampft. Lösen sich die schwefelsauren Salze mit Hilfe von Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig in Wasser auf, und bleibt ein geringer Rückstand, so kann dieser durch eine erneute Behandlung mit Fluorammonium vollständig zersetzt werden. Ist viel Kalkerde im Silicat, so ist die Menge des zur Lösung nothwendigen Wassers bedeutend.

Zur Verflüchtigung des Fluorammoniums und des Fluorkiesels braucht man nur eine schwache Rothglühhitze anzuwenden. Es ist nicht rathsam stärker zu erhitzen, denn wenn im Silicate Thonerde enthalten ist, so bildet sich durch starkes Glühen ein Fluoraluminium, das durch concentrirte Schwefelsäure schwierig zu zersetzen ist.

Hr. Potyka hat zuerst mehrere Silicate durch Fluorammonium in meinem Laboratorium zerlegt und die befriedigendsten Resultate erhalten.

die Eigenschaft das Licht zu polarisiren, vollständig verloren.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 kommt in der Natur als Opal vor. Es findet ein wichtiger Unterschied zwischen der in der Natur vorkommenden Kieselsäure vom amorphen und vom dichten Zustande, in welchem sie beim ersten Anblick auch amorph erscheint, statt, der nicht auf dem Wassergehalte beruht, welcher in der amorphen Modification gewöhnlich angetroffen wird.

Gr. Schaffgotsch hat gefunden, dafs die Opale nach starkem Glühen eine Dichtigkeit zeigen, die sich der von 2,2 nähert. Er hat namentlich den Hyalith von Waltsch in Böhmen untersucht, der von ausgezeichneter Reinheit ist. Er enthält nach ihm 3,0 Proc. Wasser gegen 95,5 Proc. Kieselsäure, 0,8 Proc. Eisenoxyd und 0,2 Proc. Kalkerde. Sein spec. Gewicht fand er 2,16 und 2,15. Diefs ist aber fast dasselbe spec. Gewicht wie das der amorphen Kieselsäure, die bei 150° getrocknet worden ist, und welche, wie oben erwähnt, die Dichtigkeit 2,145 zeigt, und 4,85 Proc. Wasser enthält.

Wird dieser Hyalith der stärksten Hitze des Porcellanofens ausgesetzt, so vermehrt er sein Volumen außerordentlich, und bildet eine poröse schwammige Masse mit glasarartigen Stellen. Das Pulver zeigte ein spec. Gewicht von 2,148. Diese Dichtigkeit ist indessen nicht die richtige; sie ist wegen der Porosität des Pulvers zu gering. Wurde dasselbe aufs feinste auf der Agatplatte präparirt und geschlämmt, so hatte das Pulver das spec. Gewicht 2,20.

Der Ursprung der Opale kann ein verschiedener seyn. Viele Opale kommen im Basalt, und in andern vulkanischen Formationen vor, in welchem sie wohl weniger durch Schmelzung als durch Zersetzung desselben entstanden sind. Der Basalt zeigt beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten wie der Opal. Er enthält verschiedene Mengen von Wasser, die durch eine Temperatur von 100° und darüber nicht aus ihm verjagt werden können. Aber dieses Wasser im Basalt gehört gröfstentheils unstreitig den zeolithartigen Ver-

bindungen an, die sich durch den lange dauernden Einfluß des meteorischen Wassers in der Masse des Basaltes gebildet haben, und welche in den Höhlungen der geschmolzenen Basaltmasse zu großen Krystallen sich haben ausbilden können.

Die Menge des Wassers, welche in den verschiedenen Opalen enthalten ist, ist sehr verschieden. Jedenfalls ist in ihnen die Kieselsäure mit dem Wasser nicht nach bestimmten einfachen Verhältnissen verbunden; wie wir solche Verbindungen der Kieselsäure mit Wasser auch künstlich nicht mit Sicherheit darzustellen im Stande sind, obgleich dieß oft behauptet worden ist. Die Kieselsäure ist auf nassem Wege vielleicht fast die schwächste aller unorganischen Säuren; sie verbindet sich daher in allen Verhältnissen mit einer so schwachen Base wie das Wasser, das bisweilen als eine fast ebenso starke Säure, wie es die Kieselsäure ist, auftreten kann <sup>1)</sup>.

Sehr viele opalartige Massen sind nicht in plutonischen Formationen entstanden und haben einen anderen Ursprung. Man findet den Opal oft als Ausführungsmasse von Versteinerungen wie die dichte Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,6. E. E. Schmied und Schleiden theilen die Beschreibung und die Untersuchung mehrerer Kieselhölzer mit <sup>2)</sup>, welche theils in Hornsteinmasse von der Dichtigkeit 2,6 übergegangen sind, theils aus opalartigem Kieselgestein bestehen. Aus der Beschreibung von Schleiden scheint hervorzugehen, daß letztere mehr in einem zusammenge-

1) Die höchst schwach saure Eigenschaft der Kieselsäure, wenn sie auf nassem Wege wirkt, ist auch die Ursach, daß sie sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen mit Basen zu Silicaten verbindet, wenn diese auf nassem Wege erzeugt werden, weshalb es oft mit den größten Schwierigkeiten verknüpft ist, eine rationelle Formel für gewisse Silicate aufzustellen, wobei bisweilen nur mit einer gewissen Willkühr verfahren werden muß. Es ist dieß besonders bei Silicaten der Fall, welche als spätere Zersetzungsproducte durch den Einfluß von Wasser und anderer Agentien aus ursprünglich krystallisirten Silicaten entstanden sind.

2) Ueber die Natur der Kieselhölzer. Jena, 1855.

drückten und gebogenen Zustand sich befinden, was bei ersteren nicht bemerkt wird.

Diese Opale mögen vielleicht aus einer erhärteten Gallerte von Kieselsäure entstanden seyn. Die aufgelöste Kieselsäure hatte sich durch Säuren oder durch andere Einflüsse gallertartig von der Dichtigkeit 2,2 ausgeschieden <sup>1)</sup>. Die Kieselsäure hingegen von größerer Dichtigkeit, welche den Feuerstein, den Chalcedon und den krystallisirten Quarz bildet, mag aus einer vollständigen Lösung der Kieselsäure entstanden seyn. Wenn dieselbe sich langsam concentrirte, so konnte daraus krystallisirter Quarz entstehen.

Daher kann auch die krystallinische Kieselsäure gemengt mit der amorphen vorkommen. So kommt zu Kofemütz in Gängen von Serpentin neben dem Chrysopras, der aus krystallinischer Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 besteht, auch Opal vor. Kleine Mengen von der opalartigen Kieselsäure scheinen häufig mit der dichten krystallinischen vorzukommen, und mögen zum Theil die Ursache der kleinen Verschiedenheiten seyn, die wir in dem chemischen und physicalischen Verhalten der dichten krystallinischen und der krystallisirten Kieselsäure finden, welcher Ansicht auch schon Fuchs war. In dem Feuerstein hat Ehrenberg Infusorienpanzer gefunden, die wie schon oben angeführt worden, aus einer Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 bestehen.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,2 nimmt Wasser auf, sowohl wenn sie damit übergossen wird, als auch wenn dasselbe ihr als Feuchtigkeit aus der Luft dargeboten wird. Es ist bekannt, daß es schwierig ist, bei quantitativen Analysen die Kieselsäure nach schwachem Rothglühen mit großer Sicherheit zu wägen, weil sie schnell Wasser aus der Luft anzieht. Dieses aufgenommene Wasser wird dann

- 1) Klaproth giebt bei der Untersuchung des sächsischen Hydrophans von Selitz bei Hubertsburg an (Beiträge Bd. 2, S. 155), daß derselbe in der Grube noch weich ist, und in diesem Zustand Eindrücke von andern Körpern annimmt. Auch Glocker führt Fälle ähnlicher Art an, (Bischof's Lehrbuch Bd. 2, S. 1229).

zum Theil von der Kieselsäure bei Temperaturen festgehalten, die höher sind als der Kochpunkt des Wassers. Ich habe schon oben bemerkt, daß die Kieselsäure, wie man sie bei der Zersetzung der Silicate durch Säuren erhält, noch bei  $150^{\circ}$  an 4,85 Proc. Wasser zurückhalten kann, welche durch ein gelindes Glühen daraus verjagt werden können.

Wurde Kieselsäure, aus dem Apophyllit durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, nach dem schwachen Glühen der Luft ausgesetzt, darauf zwei Tage hintereinander mit Wasser gekocht, dann getrocknet und bis zu  $150^{\circ}$  C. erhitzt, so hatte sie bei dieser Temperatur noch 1,6 Proc. Wasser zurückgehalten, das sie erst durchs Glühen verlor.

Kieselsäure aus dem Stilbite durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden, nach dem Glühen einer feuchten Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur 4 Wochen hindurch ausgesetzt, hatte, ohne mit Wasser übergossen und getrocknet worden zu seyn, nur 1,05 Proc. Wasser, das bei  $150^{\circ}$  C. festgehalten wurde, aufgenommen.

Geglühte Kieselsäure, (aus dem Apophyllit) einer feuchten Atmosphäre längere Zeit ausgesetzt, nur kurze Zeit mit Wasser gekocht, und dann unter Wasser gewogen, zeigte das spec. Gew. 2,155, hatte aber nur 0,31 Proc. Wasser bei  $150^{\circ}$  C. zurückbehalten.

Wir sehen also, daß die amorphe Kieselsäure nach dem Glühen Wasser aufnehmen, und dasselbe bei ziemlich hoher Temperatur als Hydrat behalten kann <sup>1)</sup>. Die Erklärung

- 1) Wenn man das spec. Gewicht von pulverförmigen Körpern auf die Weise bestimmt, daß man das Pulver unter Wasser kocht, sodann nach dem Erkalten, unter Wasser wägt, darauf das Wasser abdampft, und das absolute Gewicht des rückständigen Pulvers nach dem Glühen bestimmt, so kann man Fehler begehen, wenn das Pulver durch die Behandlung mit Wasser sich in ein Hydrat verwandelt. Man vergleicht dann das Volum des Hydrats vom Pulver mit dem Volum des verdrängten Wassers, während man das absolute Gewicht nicht des Hydrats, sondern des wasserfreien Pulvers bestimmt hat. Das spec. Gewicht vieler Substanzen wird auf diese Weise oft unrichtig bestimmt; namentlich auch das der amorphen Kieselsäure. Dasselbe fällt um so



der Bildung der Opale, oder der Hydrate der Kieselsäure in der Natur aus der amorphen Kieselsäure bietet daher keine Schwierigkeiten dar.

Die Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 nimmt weder im krystallisirten noch im dichten krystallinischen Zustand auf eine ähnliche Weise Wasser an, wie dieß bei Arten der Kieselsäure von dem spec. Gewichte 2,2 der Fall ist.

Die in der Natur sich findende amorphe Kieselsäure polarisirt gewöhnlich das Licht nicht. Mancher Hyalith indessen polarisirt das Licht, was indessen nicht besonders auffallend erscheinen muß, da auch mehrere Arten eines schnell abgekühlten Glases die Eigenschaft zeigen, das Licht zu polarisiren.

Ich muß hier noch einer Kieselsäure Erwähnung thun, welche als ein Hüttenproduct sich bisweilen in den Spalten sowohl des Gestells von ausgeblasenen Hohöfen, als auch in denen der Eisensauen sich findet. Schnabel hat eine solche Kieselsäure untersucht <sup>1)</sup> und in ihr außer Kieselsäure nur 1,24 Proc. Thonerde und 0,46 Proc. Kalkerde mit Spuren von Magnesia und von Eisenoxydul gefunden. Er giebt aber die Dichtigkeit dieser Kieselsäure zu 2,59 an, so daß man nach dieser Angabe das Hohofenproduct für krystallisirte Kieselsäure halten müßte.

Ich habe Gelegenheit gehabt, nur kleine Mengen dieser Kieselsäure zu untersuchen. Aus allen erhielt ich durchs Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, doch nicht in sehr bedeutender Menge. Dieses Ammoniak war als solches nicht in der Kieselsäure enthalten, oder vielleicht aus der

wichtiger aus, je stärker die Kieselsäure vor dem Wägen unter Wasser gegläht worden ist, denn dann wird sie um so weniger schnell Wasser anziehen. — Die abweichenden Bestimmungen des specifischen Gewichts mancher Substanzen, wenn dasselbe auch mit Sorgfalt bestimmt worden ist, haben wohl in diesem Umstande ihren Grund. Diese Abweichungen sind in vielen Fällen wohl unbedeutend, da von geglähten Pulvern das Wasser nur höchst langsam aufgenommen wird. Ein Abwägen des Pulvers unter Alkohol oder besser unter Steinöl muß in den Fällen, wo sich Hydrate bilden können, richtigere Resultate geben.

1) Pogg. Ann. Bd. 85, S. 462.

Luft absorbirt worden, wie bekanntlich der Eisenrost an der Luft ammoniakhaltig wird. Denn durch bloßes Glühen konnte aus der Kieselsäure kein Ammoniak entwickelt werden. Diese Kieselsäure enthält daher eine geringe Menge von Stickstoffsilicium, und ist auch wohl durch Verbrennung von Kiesel entstanden, der etwas Stickstoffkiesel enthielt. Dafs die haarförmige Kieselsäure durch Verbrennung von Kiesel entstehen kann, ist namentlich von Schafhäutl beobachtet worden <sup>1)</sup>).

Wenn aber die Kieselsäure der Hohöfen durch Verbrennung von Kiesel entstanden ist, so ist es nach den bisherigen Erfahrungen nicht wahrscheinlich, dafs sie krystallinische Kieselsäure sey. Sie polarisirt auch nicht das Licht, und ihr spec. Gewicht wurde 1,842 gefunden. Es diente zu dem Versuche freilich nur eine höchst geringe Menge von 0,35 Grm., so dafs die Bestimmung der Dichtigkeit nicht auf Genauigkeit Anspruch machen kann. Es geht aber daraus hervor, dafs diese Kieselsäure der amorphen und nicht der krystallinischen Modification angehört.

Die kleine Menge der Kieselsäure mit Natronkalk geglüht, gab nur eine sehr geringe Menge von Ammoniak. Sie entsprach nur 0,28 Proc. der angewandten Kieselsäure.

---

Aus dem Gesagten ergibt sich, dafs wir bei der Kieselsäure zwei Zustände annehmen müssen, nämlich 1) den *amorphen* von der Dichtigkeit 2,2 bis 2,3 und 2) den *krystallisirten* von der Dichtigkeit 2,6. Letzterer entsteht, wie oben angeführt worden ist, nur auf nassem Wege oder wenigstens mit Hülfe von Wasser; die amorphe Kieselsäure entsteht theils ebenfalls auf nassem Wege, theils aber auch durch Schmelzung. Nur die krystallisirte Kieselsäure kommt im Granite vor.

---

Diese Thatsachen führen uns unwillkürlich auf die Hypothesen über die Entstehung des Granits, dieser so merkwürdigen Gebirgsart, die bei der Bildung des Erdkörpers

1) Journ. für prakt. Chemie Bd. 76, S. 266.

eine der wichtigsten Rollen gespielt hat, und in welcher die krystallisirte Kieselsäure als Quarz einen bedeutenden Gemengtheil ausmacht.

Nach Werner ist bekanntlich der Granit neptunischen Ursprungs. Er hat sich nie deutlich darüber ausgesprochen, ob die Bestandtheile desselben vollständig in Wasser aufgelöst gewesen, und durch ein allmähliges Krystallisiren aus der wässerigen Lösung sich ausgeschieden haben.

Nach Werner's Tode indessen haben die Geologen seine Theorie über die Bildung des Granits verlassen und demselben einen plutonischen Ursprung zugeschrieben. Diese Ansicht wurde bald eine allgemeine, und erfuhr lange Zeit hindurch fast keinen Widerspruch, was um so auffallender erscheinen muß, da sie in vieler Hinsicht von chemischer Seite nicht gut gerechtfertigt werden kann. Es waren daher auch, während die meisten Geologen der plutonischen Bildung des Granits noch unbedingt huldigen, Chemiker, welche zuerst dagegen auftraten. Die wichtigsten Widersprüche erfuhr diese Ansicht von Fuchs <sup>1)</sup>, besonders aber von G. Bischoff <sup>2)</sup>. In neuester Zeit haben auch Delesse und andere sich für die Bildung des Granits auf nassem Wege erklärt <sup>3)</sup>.

Fuchs stützt seine Einwendungen besonders auf das gemeinschaftliche Vorkommen von leicht- und schwer-flüssigen Mineralien im Granit, welche häufig in- und durcheinander gewachsen sind, so daß ihre gleichzeitige Entstehung nicht zu verkennen ist. Es sind ferner im Granit, und in den ihm ähnlichen Gebirgsarten nie glasartige Massen gefunden worden, die man als ein Product des Feuers ansehen könnte.

Bischoff erörtert sehr ausführlich im zweiten Bande seines Lehrbuchs die Gründe, durch welche er sich bewogen

1) Ueber die Theorie der Erde (1838); in den gesammten Schriften S. 199.

2) Dessen Lehrbuch der chemischen und physicalischen Geologie.

3) *Bulletin de la société géologique de France*. 2. Reihe, Bd. 15, S. 768.

findet, dem Granite einen neptunischen Ursprung zuzuschreiben. Er gesteht, dafs besonders die Thatsache, dafs der leichter schmelzbare Feldspath in dem weit schwerer schmelzbaren Quarze sich oft abgeformt findet, es gewesen sey, die ihn zuerst von der plutonischen Entstehung des Granits zurückgebracht habe. Bischoff zeigt besonders bei den einzelnen Gemengtheilen im Granit, wie dieselben sich fast nur auf nassem Wege haben bilden können. Seine Gründe sind im Allgemeinen so überzeugend, dafs man, vom chemischen Standpunkte aus, die meisten derselben vollkommen anerkennen mufs.

Die krystallisirten Silicate, wie sie der Granit enthält, können sowohl auf feurigem, als auch auf nassem Wege hervorgebracht werden.

Man hatte lange vergeblich versucht, den Feldspath sowohl auf nassem Wege, als auch durch Schmelzen des reinen Feldspathes oder durchs Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile krystallinisch darzustellen. Es ist indessen in neuerer Zeit Daubrée geglückt, durch Einwirkung von Wasser sowohl auf Obsidian, als auch auf Thon, wenn in diesem Falle noch Alkali hinzutreten kann, bei Druck und hoher Temperatur krystallisirten Feldspath zu erzeugen, welcher dem fein körnigen Trachyt ähnelt <sup>1)</sup>.

Was aber in kürzerer Zeit künstlich bewirkt wird, geschieht in der Natur durch die Länge der Zeit. Die Pseudomorphosen von Feldspath nach Leucit und Laumontit, welche von Sacchi, Haidinger, Bischoff und Rammeisberg beobachtet und untersucht worden, und die ohne Zweifel durch die Einwirkung des Wassers und anderer Einflüsse entstanden sind, liefern von einer andern Seite Beweise für die Erzeugung des Feldspathes auf nassem Wege <sup>2)</sup>.

Indessen auch auf feurigem Wege hat man den Feldspath, und zwar in deutlichen ausgebildeten Krystallen er-

1) *Comptes rendus* 2. Semester Bd. 57, S. 792.

2) Bischoff's Lehrbuch Bd. 2, S. 2293 und 2170, und Pogg. Ann. Bd. 98, S. 142.

halten, aber nur zufällig. Bei dem Ausblasen eines Kupfer-  
 rohofens zu Sangershausen erhielt man Krystalle, die in  
 der Form mit denen des Feldspathes übereinstimmten, und  
 sich nach den Analysen von Heyne in der Zusammen-  
 setzung nur durch einen etwas größeren Kalkgehalt, und  
 einen etwas geringeren Alkaligehalt von dem im Granite  
 vorkommenden Feldspath unterschieden <sup>1)</sup>. Durchs Schmel-  
 zen von reinem Feldspath oder durchs Zusammenschmelzen  
 der Bestandtheile desselben kann man den Feldspath nicht  
 in Krystallen erhalten. Man erhält auch bei sehr langsamer  
 Erkältung stets glasige Massen ohne irgend eine Spur von  
 krystallinischer Structur. Gewiss nur durch eine Vereini-  
 gung seltener Umstände ist der Feldspath durch Schmelzen  
 im krystallisirten Zustand erhalten worden.

Was den Glimmer betrifft, so hat derselbe bekanntlich  
 eine mannichfaltige Zusammensetzung. Von den meisten  
 Glimmerarten, namentlich von solchen, welche im Granit  
 vorkommen, hat Bischoff nachgewiesen, dafs sie auf nas-  
 sem Wege entstanden seyn müssen <sup>2)</sup>. Mehrere Mineralo-  
 gen haben unzweideutige Bestätigung dieser Ansicht ge-  
 liefert. Es sprechen besonders die Pseudomorphosen des  
 Glimmers nach Skapolith, Feldspath und Andalusit dafür,  
 auf welche Bischoff, mein Bruder und andere aufmerksam  
 gemacht haben <sup>3)</sup>. Dafs aber Glimmer auch auf feurigem  
 Wege entstehen kann, beweist das Vorkommen des Glim-  
 mers in den Laven des Vesuvs. Es findet indessen ein,  
 wie es mir scheint, wesentlicher Unterschied zwischen den  
 Glimmerarten statt, die wahrscheinlich auf nassem Wege  
 entstanden sind, und denen, die als Producte der Schmel-  
 zung angesehen werden können.

In den meisten Glimmerarten, besonders aber in denen  
 des Granits, ist etwas Wasser und Fluor enthalten. Diefs  
 ist sowohl der Fall bei den Glimmerarten, welche nur aus  
 Kalisilicat verbunden mit einem Silicate von Thonerde oder

1) Pogg. Ann. Bd. 33, S. 336.

2) Dessen Lehrbuch Bd. 2, S. 1378 und folg.

3) Bischoff's Lehrbuch Bd. 2, S. 1400

von Eisenoxyd bestehen, als auch bei denen, welche außerdem noch Magnesia-Silicat enthalten. Gewöhnlich ist aber der Gehalt von Wasser und von Fluor unbedeutend und nicht wesentlich, und nur einige Glimmerarten, namentlich die sogenannten Lepidolithe enthalten wesentlich Fluor, aber ohne Wasser.

Die Glimmerarten mit unbedeutenden Mengen von Fluor und Wasser, mit deren Untersuchung ich mich längere Zeit beschäftigt habe, haben diese unwesentlichen Bestandtheile offenbar aus den wässrigen Flüssigkeiten aufgenommen, in denen sie sich gebildet haben. Diese enthielten Kieselfluormetalle, und als solche ist das Fluor auch meistentheils in den Glimmerarten. Enthalten sie zugleich geringe Mengen von Wasser, so entweicht bei der Destillation aus ihnen dasselbe gemeinschaftlich mit Fluorkieselgas und in der Vorlage bildet sich etwas Kieselfluorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Kieselsäure. Bisweilen aber ist das Fluor als Fluormetall in ihnen, und enthalten sie zugleich etwas Wasser, so entweicht dies bei der Destillation allein, und der Fluorgehalt kann dann erst bei der Zerlegung des Minerals gefunden werden. Von dieser Beschaffenheit ist z. B. der weiße Glimmer von Ochotzk in Sibirien <sup>1)</sup>. Enthalten aber die Glimmerarten nur etwas Fluormetall und kein Wasser, so verändern sie sich bei erhöhter Temperatur nicht, und behalten ihren metallischen Glanz, während die etwas Wasser enthaltenden Glimmerarten, wenn aus ihnen zugleich Kieselfluorgas bei erhöhter Temperatur entweicht, den Glanz verlieren und matt werden. Je mehr sie bloß Wasser und je weniger Fluorkiesel sie durchs Glühen verlieren, desto weniger werden sie matt <sup>2)</sup>.

Die Gegenwart dieser für die Zusammensetzung der Glimmerarten ganz unwesentlichen Bestandtheile, wird wichtig, weil sie uns Beweise für die Entstehung des Glimmers auf nassem Wege liefert.

Der Glimmer, der auf vulkanischem Wege entstanden

1) Pogg. Ann. Bd. 1, S. 77.

2) Schweigger's Jouru. Bd. 29, S. 290.

ist, unterscheidet sich wesentlich von dem, welcher im Granite vorkommt. Er enthält weder Wasser noch Fluor und verliert daher beim Glühen weder seinen Glanz, noch wird er matt. Ich habe zwei Glimmerarten, einen gelblich-grünen und einen schwärzlichgrünen, aus den Auswürflingen des Vesuvs durch die Hrn. Bromeis und Chodnew untersuchen lassen<sup>1)</sup>; allein obgleich nach der Gegenwart des Fluors mit Aufmerksamkeit geforscht wurde, konnte keine Spur davon aufgefunden werden. Diese Glimmerarten gehörten zur Gruppe der sogenannten Magnesiaglimmer.

Es ist ferner ein Glimmer von Mitscherlich untersucht worden, der sich in den Hüttenschlacken des Kupferwerks Garpenberg in Schweden gebildet hatte. Auch in diesem hat die Analyse kein Fluor und kein Wasser ergeben<sup>2)</sup>.

So sehr diese Betrachtungen für eine Bildung des Granits auf nassem Wege sprechen, so ist es doch vorzüglich das Vorkommen des Quarzes in dieser Gebirgsart, welches für die Entstehung desselben am wichtigsten zu seyn scheint.

Es ist im Vorhergehenden gezeigt worden, daß die krystallisirte Kieselsäure, wie sie im Quarze enthalten ist, nur mit Hülfe des Wassers dargestellt werden kann, und daß die geschmolzene Kieselerde amorph ist, und nicht im Granite vorkommt.

Der Quarz im Granite scheint nach allen Wahrnehmungen meistens später als der Feldspath krystallisirt zu seyn, und gleichsam nur die Räume ausgefüllt zu haben, welche die anderen Gemengtheile des Granits übrig gelassen. Man hat dieß schon oft bemerkt, und schon mehrmals darauf hingewiesen, daß diese Thatsache nicht für die plutonische Bildung des Granits spricht, da von allen Gemengtheilen desselben der Quarz der am schwer-schmelzbarste ist, und sich daher aus der geschmolzenen Masse zuerst durch Krystallisation ausgeschieden haben müsse, was

1) Pogg. Ann. B. 55, S. 112 und Bd. 61, S. 381.

2) Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1822 und 1823 S. 36.

aber offenbar meistens mit dem Feldspath und nicht mit dem Quarze der Fall gewesen ist. Nur bisweilen findet sich krystallisirter Quarz im Feldspath eingewachsen, wie z. B. im Granite des Prudelberges bei Warmbrunn in Schlesien, so wie im Granite des Brockens, wo dieß mein Bruder beobachtet hat <sup>1)</sup>.

Um die plutonische Bildung des Granits gegen die Einwendungen, die man aus dem Vorkommen des Quarzes im Granite hergeleitet hatte, zu vertheidigen, nahm man deshalb an, daß nach dem Schmelzen der Quarz weit unter seinem gewöhnlichen Erstarrungspunkte unter Umständen flüssig bleiben oder einen gewissen Grad der Weichheit und Biegsamkeit behalten könne und Fournet gründete darauf seine Theorie der Ueberschmelzung (*surfusion*).

Von dieser hat indessen schon Durocher bemerkt, daß durch sie die Thatfachen nicht gut erklärt werden können, indem der Unterschied in der Schmelzbarkeit zwischen Feldspath und Quarz wohl 1000° beträgt, und ein solcher Unterschied im Schmelzpunkt und Erstarrungspunkte nicht flüchtig stattfinden kann <sup>2)</sup>.

Durch die Annahme einer Bildung des Quarzes auf nassem Wege fallen alle Widersprüche fort, welche bei der Ansicht von der plutonischen Entstehung des Granits schwer und nur gezwungen zu heben sind. Die Bergkrystalle schloßen bisweilen außer Wasser oder anderen flüchtigen Flüssigkeiten Eisenoxydhydrat, kohlen-saures Eisenoxydul und mehrere Substanzen ein, welche, wie schon Sénarmont richtig bemerkt, gleichsam als Zeugen seines Ursprungs auf nassem Wege gelten können. Wenn diese Bergkrystalle auf Gängen vorkommen und nicht im Granite selbst, so ist dagegen in diesem der Quarz als sogenannter Rauchtöpsel enthalten, der seine dunkle Farbe kleinen Mengen flüchtiger, oder leicht oxydirbarer, wahrscheinlich kohlenhaltiger Substanzen verdankt, und sie beim Glühen verliert.

1) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft Bd. I, S. 359.

2) *Comptes rendus* Bd. XX, S. 1275.



Sollte der Granit im geschmolzenen Zustand gewesen seyn, so ist es schwer zu erklären, wie neben einem sehr basischen Silicate, dem Glimmer, sich habe reine Kieselsäure als Quarz ausscheiden können. Auf nassem Wege indessen können beide sehr gut neben und nacheinander entstanden seyn, da auf nassem Wege die Kieselsäure bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht als Säure wirkt, und den schwächsten Säuren, namentlich der Kohlensäure und dem Wasser an Stärke der Verwandtschaft nachsteht.

Man hat in solchen Fällen durch eine äußerst langsame Erkaltung die Ausscheidung der verschiedenen Gemengtheile des Granits erklärt. Dann wäre aus Gründen, die früher angeführt worden, der Quarz, ungeachtet er von den Gemengtheilen am schwersten schmelzbar ist, am längsten flüssig geblieben, hätte also zuletzt gleichsam die Mutterlauge gebildet, welche gewöhnlich größere oder geringere Theile der Bestandtheile zurückbehält, welche früher durch Krystallisation sich ausgeschieden haben. Der Quarz im Granite aber ist von einer merkwürdigen Reinheit, und enthält keine der geringen Beimengungen, welche gewöhnlich in der dichten krystallinischen Kieselsäure enthalten sind.

Ich brauche wohl endlich kaum noch darauf aufmerksam zu machen, daß das Aeufsere des Granits wenig Aehnlichkeit mit dem einer geschmolzenen Masse hat, welche durch sehr langsame Abkühlung krystallinisch geworden ist, wie z. B. mit dem sogenannten entglasten Glase, obgleich andererseits ihm eine Aehnlichkeit mit manchen krystallinischen Laven nicht abzusprechen ist. Es ist bisher nicht geglückt, durchs Schmelzen selbst größerer Mengen von Granit eine geschmolzene Masse hervorzubringen, in welcher durch langsames Erkalten krystallinische Substanzen sich ausgeschieden hätten. Man hat immer obsidianartige Massen erhalten, und unstreitig mag der in der Natur vorkommende Obsidian durchs Schmelzen vom Granit (oder vielmehr von Trachyt) entstanden seyn.

Wird ein sehr quarzreicher Granit der Schmelzung unterworfen, so bleibt ein Theil des Quarzes unangegriffen

und ist mit dem grünlich schwarzen, obsidianähnlichen Glase gemengt, in welche sich Feldspath und Glimmer durch Schmelzen verwandelt haben, nachdem sie einen Theil des Quarzes aufgenommen. Je länger eine solche Schmelzung dauert, desto mehr wird wohl vom Quarz gelöst, und desto reicher an Kieselsäure wird das schwarze Glas, bis es zuletzt ganz in Obsidian sich verwandelt.

Für die Entstehung des Granits ist es interessant, die Kieselsäure zu untersuchen, welche beim Schmelzen des Granits von dem entstandenen obsidianartigen Glase nicht aufgelöst worden, nachdem die geschmolzene Masse einer langsamen Abkühlung ausgesetzt worden war.

Mein Bruder hatte Granit von Warmbrunn in Schlesien, der sehr reich an Quarz ist, im Platintiegel der Einwirkung der Temperatur des Gutofens der königlichen Porcellanfabrik ausgesetzt. Die geschmolzene Masse bestand aus dem schwarzen Glase, in welchem weisse Stückchen von Kieselsäure eingemengt waren. Nur auf der Oberfläche war die schwarze oder grünlichschwarze Masse des Glases mit einer äusserst dünnen leberbraunen Schicht überzogen, die durch Oxydation während des sehr allmählichen Erkalstens entstanden war.

Die kleinen Stückchen der Kieselsäure wurden mit grosser Sorgfalt von der obsidianartigen Masse getrennt. Sie waren sehr porös, und liessen sich mit der grössten Leichtigkeit zu Pulver zerreiben. Sie hatten das spec. Gewicht 2,337 in Stückchen und 2,352 als feines Pulver, also dieselbe Dichtigkeit, wie sie, wie wir oben gesehen haben, der Bergkrystall annimmt, wenn er im sehr fein gepulverten Zustand derselben Hitze ausgesetzt wird, wie dieser Granit.

Das feine Pulver der Kieselsäure aus dem geschmolzenen Granit löste sich in Fluorwasserstoffsäure mit grosser Leichtigkeit und so starker Erwärmung auf, wie sie nur durch amorphe Kieselsäure bei ihrer Lösung in Fluorwasserstoffsäure hervorgebracht wird. Beim Abdampfen der Lösung blieb ein Rückstand von nur 1,11 Proc., der von dem

obsidianartigen Glase herrührte, welches von manchen farblosen Stückchen der Kieselsäure nicht getrennt werden konnte, und in denselben als äußerst kleine schwarze Pünktchen durch die Lupe deutlich wahrzunehmen war.

Es sey mir erlaubt zu diesen Betrachtungen noch einige Thatsachen hinzuzufügen, welche mit der Erzeugung des Granits durch feurige Schmelzung in keiner Weise in Uebereinstimmung gebracht werden können.

Vor einiger Zeit habe ich mich mit den Ursachen der Lichterscheinungen beschäftigt, welche einige Oxyde und Mineralien beim Glühen zeigen <sup>1)</sup>. Die Mineralien, bei welchen man diese Lichterscheinung wahrnimmt, kommen alle ohne Ausnahme in einem ausgezeichneten Granite vor. Da sie schon oft bei nicht starkem Rothglühen die Lichterscheinung zeigen, und dabei in einen isomeren mehr indifferenten Zustand übergehen, so können sie nicht füglich anders als bei niedriger Temperatur auf nassem Wege erzeugt worden seyn; auch decrepitiren sie häufig außerordentlich stark, wie wasserfreie Verbindungen, die sich aus wässrigen Flüssigkeiten ausgeschieden haben.

Scheerer, der besonders die Aufmerksamkeit auf die Mineralien lenkte, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, und der dieselben pyrognomische Körper nennt, hat schon die Frage aufgeworfen, wie es möglich sey, dafs solche Mineralien in einem Urgebirge vorkommen können, das nach seiner Ansicht einst unter hohem Druck geschmolzen gewesen sey <sup>2)</sup>. Da er gefunden hatte, dafs nach der Lichterscheinung jene Mineralien eine höhere Dichtigkeit erhalten, so nahm er an, dafs die Erkaltung der Gebirgsmasse eine sehr langsame gewesen sey, durch welche die Atome der erwähnten Mineralien bewogen wurden, eine losere Anordnung zu wählen. Er wurde in dieser Ansicht durch das Verhalten einiger Alanite bestärkt, von welchen der von Jotan Fjeld durchs Glühen die Lichterscheinung zeigt und dadurch an Dichtigkeit zunimmt, hingegen der

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 311.

2) Pogg. Ann. Bd. 51, S. 493.

Alanit von Snarum sie beim Glühen nicht zeigt, und sich dadurch nicht hinsichtlich des specifischen Gewichts verändert. Ersterer ist vor dem Glühen durch Säuren leicht, nach dem Glühen schwer oder nicht zersetzbar; letzterer ist vor und nach dem Glühen gleich schwer- oder unzersetzbar durch Säuren. — Ich habe indessen gezeigt, daß nicht alle Mineralien, welche beim Glühen eine Lichterscheinung zeigen, nach derselben eine gröfsere Dichtigkeit annehmen, daß sogar einige wie der Samarskit nach der Lichterscheinung ein geringeres specifisches Gewicht erhalten.

Da die Geologen, wenn sie Hypothesen aufstellen, die mit den Gesetzen der Chemie im Widerspruch stehen, oft einen Druck annehmen, um die Schwierigkeiten bei der Erklärung wegzuräumen, so stellte ich einige Versuche an, um zu sehen, ob bei einem gewissen Drucke der Gadolinit und der Samarskit, mit welchen beiden ich vorzüglich Untersuchungen angestellt hatte, die Lichterscheinung ebenso zu geben im Stande wären, wie bei gewöhnlichem Barometerstande.

Zu dem Ende schlofs ich Stücke von Gadolinit von Ytterby in Glasröhren von schwer schmelzbarem Glase ein und erhitze das Ganze bis zum Glühen. Bei den meisten Versuchen wurde durch die Hitze das Glas an einer Stelle früher ausgeblasen als die Lichterscheinung entstand; aber bei einigen Versuchen glückte es mir vollkommen, das Lichtphänomen in der rothglühenden zugeschmolzenen Glasröhre wahrzunehmen, ohne daß dieselbe an einer Stelle sich öffnete. Die Temperatur, bei welcher der Gadolinit von Ytterby die Lichterscheinung zeigt, liegt zwischen dem Schmelzpunkt des Zinks und des Silbers. Nimmt man also an, daß dieselbe zwischen  $400^{\circ}$  und  $500^{\circ}$  C. erfolgt, und daß die Luft für jede  $100^{\circ}$  sich ungefähr um ein Drittel ihres Volums ausdehnt, so ist die Lichterscheinung des Gadolinit bei einem Drucke von zwei bis drei Atmosphären erfolgt.

Da der Samarskit das Lichtphänomen bei einer niedri-

geren Temperatur als der Gadolinit zeigt, so glückte es immer dieselbe in zugeschmolzenen Glasröhren beobachten zu können. Da nun der Samarskit sehr leicht, schon durch wiederholte Behandlung mit heissem Wasser, das Vermögen verliert, beim Glühen die Lichterscheinung zu zeigen, so ist es also grade nicht Druck, durch welche dieselbe verhindert werden kann. Es schien mir sogar, daß das Phänomen sicherer und deutlicher bei einem gewissen Druck stattfindet.

Man kann freilich annehmen, jene Mineralien, namentlich der Gadolinit, seyen gemeinschaftlich mit dem Granit durch Schmelzung entstanden, wären aber durch eine lange Einwirkung der Atmosphäre, des Wassers, einer erhöhten Temperatur und anderer Einflüsse in einen andern Zustand versetzt worden, hätten dadurch gleichsam Wärme gebunden, und wären in einen isomerischen Zustand versetzt worden, in welchem durch Glühen latente Wärme in ihnen frei wird, und eine Feuererscheinung zeigen könnte.

Eine solche Annahme würde nicht gegen die Ansichten streiten, welche ich mich in dieser Abhandlung zu vertreten bemühe. Denn gewiß kann wohl Niemand der Meinung seyn, daß die Bestandtheile des Granits vollständig im Wasser aufgelöst gewesen seyn, und durch allmähliche Krystallisation aus der wässrigen Lösung sich abgeschieden haben. Es ist möglich, daß die Bestandtheile des Granits sich aus einer ursprünglich vorhandenen vielleicht geschmolzenen Masse durch die Einwirkung des Wassers und anderer Agentien auf eine ähnliche Weise mit Hilfe von Wärme, auch von Druck gebildet haben, wie einige derselben Daubrée in der That dargestellt hat. Es sind diefs Ansichten, wie sie bisweilen, namentlich von Hunt <sup>1)</sup>, geäußert worden sind. So können neben den gewöhnlichen krystallisirten Gemengtheilen des Granits durch den Einfluß des Wassers und der erhöhten Temperatur sich auch amorphe Verbindungen, wie Gadolinit, erzeugt haben, welche die ihnen zugeführte Wärme noch zurückbehalten

1) *The american Journal* 2. Reihe Vol. 25, p. 435.

haben, dieselben aber beim Erhitzen verlieren und das Glühphänomen zeigen. Die krystallisirten Gemengtheile des Granits haben diese ihnen zugeführte Wärme unstreitig schon bei der Bildung ihrer Krystalle verloren, denn grade bei der Krystallisation wird Wärme frei.

Durch eine solche oder eine ähnliche Entstehung des Granits aus einer ursprünglich vielleicht geschmolzenen Masse, durch Einwirkung des Wassers, bei welcher unstreitig eine höhere Temperatur mitgewirkt haben kann, erklärt sich auch die Thatsache, dafs er keine Versteinerungen enthält, wenn gleich er zum Theil sich erst gebildet haben mag, als schon organische Wesen existirten.

Bei den Zersetzungen der Gesteine, namentlich der Silicate durch das Wasser, wie sie gegenwärtig auf der Erdoberfläche langsam bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, spielt die Kohlensäure in Verbindung mit Wasser eine Hauptrolle, und in den Zersetzungsproducten findet man vorzüglich kohlensaure Verbindungen. Man kann die Frage aufwerfen, warum bei der Entstehung des Granits auf nassem Wege, die Alkalien sich nicht mit Kohlensäure verbunden haben, und als kohlensaure Verbindungen durch das Wasser weggeführt worden sind. Denn auf nassem Wege und bei gewöhnlicher Temperatur ist die Kohlensäure eine stärkere Säure als die Kieselsäure, und aus einer Lösung des kieselsauren Alkalis kann die Kieselsäure durch Kohlensäure abgeschieden werden. Aber auch auf nassem Wege ist bei verschiedenen Temperaturen die chemische Verwandtschaft eine andere, und bei höherer Temperatur kann die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit den stärksten Basen nicht nur durch Kieselsäure, sondern selbst durch Wasser, welches unstreitig bei gewöhnlicher Temperatur die schwächste Säure, und schwächer als Kieselsäure ist, wenn es überhaupt als Säure auftritt, ausgetrieben werden, besonders wenn es in größeren Massen wirken kann. So treibt das Wasser die Kohlensäure aus unlöslichen kohlensauren Verbindungen schon bei der Kochhitze des Wassers aus, und selbst aus den kohlensauren

Alkalien und aus der kohlensauren Baryterde kann die Kohlensäure durch Wasser ausgetrieben werden, wenn jene bis zum schwachen Rothglühen erhitzt werden, während Wasserdampf über sie geleitet wird <sup>1)</sup>).

Es kann aber meine Absicht nicht seyn, eine Hypothese über die Bildung des Granits aufzustellen. Mein Hauptzweck war nur der, vom chemischen Standpunkte aus, auf die Schwierigkeiten aufmerksam zu machen, die einer Entstehung des Granits durch Schmelzung, wie sie jetzt von den meisten Geologen angenommen wird, entgegen stehen. Es ist möglich, daß diese Schwierigkeiten gehoben werden können, und daß vielleicht nach späteren Erfahrungen der Ansicht von der plutonischen Entstehung des Granits auch von chemischer Seite nichts entgegensteht. Wenn es z. B. gelingen sollte, durch Schmelzen eine krystallisirte Kieselsäure von der Dichtigkeit 2,6 hervorzubringen, so wäre der Hauptgrund gegen die plutonische Bildung des Granits widerlegt. Bei dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft aber kann der Chemiker eine plutonische Entstehung des Granits nicht für wahrscheinlich halten.

Es folgt indessen aus diesen Bemerkungen, daß andere Gebirgsarten, welche Quarz enthalten, denen oft noch allgemeiner als dem Granit ein plutonischer Ursprung zugeschrieben wird, wie z. B. den Quarz führenden Porphyren und Trachyten, ebenfalls nicht durch Schmelzung entstanden seyn können. Einer der ausgezeichnetsten Porphyre dieser Art ist der Porphyr vom Auerberge bei Stollberg im Harze. In ihm läßt sich der Quarz, der darin meistentheils vollständig krystallisirt enthalten ist, doppelt sechsseitige Pyramiden bildend, leicht von der Masse des zersetzten Feldspaths trennen. Dieser Quarz zeigte das specifische Gewicht 2,655.

Man kann mir bei den erörterten Betrachtungen den Vorwurf machen, von einem einseitigen Standpunkte ausgegangen zu seyn, ein Vorwurf, den ich verdiene. Aber ich kann die Bemerkung nicht unterdrücken, daß die Geo-

1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 423 und Bd. 86, S. 105.

logen bei der Aufstellung einer plutonischen Bildung des Granits fast nur durch Betrachtung und Beobachtung der Lagerungsverhältnisse, also nur durch Anschauung geleitet wurden, und daher auch einseitig verfahren sind. Nur durch eine lange und umsichtige Kritik können nach langem Forschen Fragen solcher Art beantwortet werden, Fragen, die man für unfruchtbare halten kann, deren Beantwortung oder Besprechung aber dem menschlichen Geiste ein Bedürfnis zu seyn scheint.

## II. Ueber die Oxyde des Cers und die Sulfate des Ceroxydoxyduls; von C. Rammelsberg.

Berzelius und Hisinger entdeckten die gelben oder rothen Ceroxydsalze, von denen sie insbesondere das schwefelsaure und kohlensaure, so wie das schwefelsaure Ceroxyd-Kali beschrieben. Schwefelsaures Ceroxyd nannten sie nämlich das Salz, welches beim Auflösen des zimtbraunen sogenannten Ceroxyds in Schwefelsäure entsteht.

Als Mosander vor zwanzig Jahren in diesem braunen Oxyde die Gegenwart des Lanthan- und Didymoxyds nachgewiesen hatte <sup>1)</sup>, überzeugte er sich, daß das sogenannte Ceroxyd in der That Ceroxydoxydul sey, daß ein solches auch beim Glühen von salpetersaurem Ceroxydul zurückbleibt, so wie, daß das Ceroxydulhydrat, welches an der Luft sich gelb gefärbt hat, gleichfalls beim Glühen ein schwach röthlichweißes Oxydoxydul hinterläßt. Beringer, welcher im Jahre 1842 auf Wöhler's Veranlassung eine Arbeit über die lanthanfreien Cerverbindungen publicirte <sup>2)</sup>, beging nichtsdestoweniger den großen Irrthum, das aus schwefel-

1) Diese Ann. Bd. 60, S. 297.

2) Ann. der Pharm. Bd. 42, S. 134.



saurem Ceroxydul durch Ammoniak gefällte und dann ge-  
glühte, so wie das durch Glühen von salpetersaurem Cer-  
oxydul erhaltene, nach Mosander's Vorschrift durch ver-  
dünnte Salpetersäure gereinigte Oxyd für Ceroxyd zu er-  
klären, wiewohl Mosander selbst angiebt, daß ihm die  
Darstellung des Ceroxyds nicht geglückt sey.

Mosander hatte zugleich aus der gelbrothen Auflösung  
des Ceroxydoxyduls in mäßig verdünnter Schwefelsäure  
durch Verdünnen mit Wasser ein schwefelgelbes *basisches*  
Salz erhalten. Hermann <sup>1)</sup> wandte im Jahre 1843 dieses  
basische Salz, dessen Darstellung er ausführlich beschrieb,  
zuerst zur Gewinnung reiner Cersalze an, unstreitig die  
beste und sicherste Methode; er wies ferner nach, daß Cer-  
oxydulhydrat, indem es sich an der Luft gelb färbt, nicht  
bloß sich höher oxydirt, sondern zugleich Kohlensäure an-  
zieht. Allein alles, was Hermann über die Zusammen-  
setzung der Ceroxyde und ihrer gefärbten Salze mittheilt,  
die er zuerst der Analyse unterwarf, ist unrichtig, weil er,  
gleich Beringer, etwas für Ceroxyd hielt, was Oxydoxydul  
war. So vor allem das schwach isabellfarbige reine Oxyd-  
oxydul, welches er durch Schmelzen des gelben basischen  
Salzes mit kohlensaurem Natron und Ausziehen mit Wasser  
darstellte. Während er das Verhalten dieses Körpers zu  
Säuren ganz richtig beschreibt, legt er ihm in Folge einer  
Analyse die Formel  $Ce^2O^3$  bei, weil er das basische Salz  
gleichwie das aus der Auflösung desselben in Schwefelsäure  
krystallisirende schöne orangerothe Salz für reine Cer-  
oxydsalze hielt, und jenes als  $Ce^3\ddot{S}^4 + 9aq$ , dieses als  
 $Ce\ddot{S}^3 + 9aq$  bestimmte. Es ist sehr zu beklagen, daß Her-  
mann niemals versucht hat, die Basis dieser Salze genauer  
zu bestimmen, was auch von dem schwefelsauren Kali-Dop-  
pelsalze gilt, welches er für  $2K\ddot{S} + Ce\ddot{S}^3$  hielt. Nicht  
weniger unwahrscheinlich sind seine Angaben über noch  
höhere Oxydationsstufen des Cers, über ein Superoxydul  
 $= Ce^3O^5 = Ce\ddot{C}e$ , welches durch Glühen von salpeter-

1) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 30, S. 184.

saurem Ceroxydul entstehen soll, sich in Schwefelsäure auflöst, und nach Abscheidung des basischen Salzes durch Erhitzen der verdünnten Auflösung eine Auflösung des Superoxyds  $\text{CeO}^2$  geben soll, welche durch Alkalien braun gefällt wird. Hermann betrachtete den Niederschlag, der an der Luft Kohlensäure anzieht, als Superoxydhydrat, und glaubte, dafs er sich durch Glühen wieder in  $\ddot{\text{Ce}} \ddot{\text{Ce}}$  verwandle.

Ein Theil dieser Irrthümer wurde sechs Jahre später von Marignac aufgedeckt, als Derselbe versuchte, das Atomgewicht des Cers zu bestimmen <sup>1)</sup>. Er erkannte das krystallisirte schwefelsaure Salz als ein Oxydoxydulsalz, ohne es jedoch zu analysiren; er zersetzte es durch Wasser, und bediente sich des unlöslichen basischen Salzes nach Hermann's Vorgang als Material für die Darstellung reiner Ceroxydsalze, zugleich aber versuchte er, dieses basische Salz zu analysiren, indem er die Oxydationsstufe des Cers in der Basis durch die Eisenoxydmenge bestimmte, welche beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Eisenchlorür sich bildet. Er fand  $\text{Ce}^7 \text{O}^3$ , d. h.  $3\ddot{\text{Ce}} + 2\ddot{\text{Ce}}$ , und bestimmte das basische Salz  $= (3\ddot{\text{Ce}} \ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Ce}}^2 \ddot{\text{S}}) + 7\text{aq}$ . Nach Marignac ist das durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul entstehende Oxyd ein schwankendes Gemisch, zuweilen gleich der Basis des schwefelsauren Salzes  $\ddot{\text{Ce}}^3 \ddot{\text{Ce}}^2$ , in keinem Fall aber zur Bestimmung des Cers tauglich.

Wiederum sind fast zehn Jahre verflossen, ohne dafs dieser Gegenstand umfassender bearbeitet worden wäre, wenn man einige Versuche von Kjerulf ausnimmt. Inzwischen hatte ich über die gelben und rothen Cersalze, so wie über die höheren Oxydationsstufen des Cers, und das Atomgewicht desselben viele Versuche angestellt, sie aber in Folge anderer Arbeiten einstweilen bei Seite gelegt. Die neuerlich erschienenen Aufsätze von Bunsen und von

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XXVII.* Journ. f. pr. Chem. Bd. 48, S. 406

Holzmann haben mich veranlaßt, meine Versuche fortzusetzen und bis zu einem gewissen Abschlufs zu bringen.

#### Atomgewicht des Cers.

Wir besitzen nicht wenige Versuche über das Atomgewicht des vom Lanthan und Didym befreiten Cers. Die ältesten rühren von Beringer her, welcher das Gemisch der drei Oxyde durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zu trennen versuchte, und den unaufgelösten Theil als lanthanfrei betrachtete. Er fand das Atomgewicht des Cers:

- 1) Durch Analyse des Cerchlorürs . . . = 576,97
- 2) durch Verwandlung des Schwefelcers in  
Oxyd . . . . . = 576,69
- 3) aus schwefelsaurem Ceroxydul . . . . = 577,24
- 4) aus ameisensaurem Ceroxydul . . . . = 576,0

Zwei Analysen des oxalsauren Salzes, welche er nicht zum Zweck der Atomgewicht-Bestimmung machte, würden 607 und 591 geben.

Hermann stellte zuerst reines schwefelsaures

Ceroxydul aus dem basischen Oxydoxydul-Sulfat dar, und erhielt das Atomgewicht . = 575,0

Marignac, welcher denselben Weg befolgte, bestimmte es . . . . . = 590,8

Kjerulf<sup>1)</sup> ermittelte es durch die Analyse des Oxalats, und fand es . . . . . = 726,9

Jegel, welcher gleichfalls die Methode von Hermann zur Darstellung reiner Cersalze benutzte, fand durch Analyse des Sulfats in Verbindung mit der des Oxydoxyduls das Atomgewicht des Cers in drei Versuchen

= 576,3  
= 575,25  
= 575,65

Die Resultate von Beringer, Hermann und Jegel stimmen also sehr nahe überein; Marignac's Zahl ist zu

1) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 86, S. 287 und nochmals Bd. 87, S. 15.

grofs <sup>1)</sup>), und Kjerulf hat entweder einen Fehler in der Analyse gemacht, oder kein reines oxalsaures Ceroxydul angewandt. Auch ich habe mich, lange Zeit vor dem Bekanntwerden der Arbeiten von Kjerulf und Jegel, mit dem Atomgewicht des Cers beschäftigt, und dazu gleichfalls das oxalsaure Ceroxydul benutzt. Dasselbe wurde rein erhalten, indem basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul nach Hermann's Vorgang zu seiner Darstellung diente. Ich führe hier nur eine Analyse an, wobei das Salz in einem Platinschiffchen hinter Kupferoxyd in einem Strom von Sauerstoffgas geglüht wurde. 100 Th. lieferten 10,43 Proc. Kohlenstoff und 21,73 Wasser, wonach es enthält:

		Sauerstoff.
Wasser	21,73	19,32
Oxalsäure	31,29	20,86
Ceroxydul	46,98	$6,95 = \frac{20,86}{3}$
	<u>100.</u>	

Hiernach ist das Atomgewicht des Cers = 575,9. Das Mittel von Jegel's Versuchen ist 575,7. Ich werde für die in dieser Abhandlung anzuführenden Rechnungen das Atomgewicht = 575 setzen, wie es schon Hermann gefunden hat. Es ist dann = 46, wenn H = 1 ist. Hieraus folgt:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ceroxydul} = \text{Ce} & \text{Oxals. Ceroxydul} = \text{Ce} \ddot{\text{C}} + 3\text{aq.} \\
 \text{Ce} = 575 = 85,18 & \ddot{\text{C}} = 450,0 = 30,77 \\
 \text{O} = 100 = 14,82 & \text{Ce} = 675,0 = 46,15 \\
 \hline
 675 & 100. & 3\text{H} = 337,5 = 23,08 \\
 & & \hline
 & & 1462,5 \quad 100.
 \end{array}$$

Zwei Proben oxalsauren Salzes, möglichst sorgfältig getrocknet, gaben 23,24 und 23,28 Proc. Wasser.

#### Krystallisirtes schwefelsaures Ceroxydoxydul.

Da dieses Salz der Ausgangspunkt für die Darstellung sämtlicher übrigen Verbindungen wurde, führe ich seine

1) Er hat dieß selbst schon längst bemerkt, und die Zahl 575 als die richtigere betrachtet, (*Ann. de chim. et de phys. S.III, T. XXXVIII, p. 148*).

Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung hier zunächst an.

Aus dem durch Schwefelsäure aufgeschlossenen Cerit wurde nach Abscheidung der Kieselsäure und der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle das Gemenge der Basen durch freie Oxalsäure gefällt, eine Methode, die wir Laugier verdanken <sup>1)</sup>, und wodurch das Eisen vollkommen entfernt wird. Die etwas Kalk enthaltenden Oxalate wurden nach dem Auswaschen bei Luftzutritt gegläht, mit verdünnter Salpetersäure kalt behandelt, um den Kalk und den größten Theil des Lanthan- und Didymoxyds fortzuschaffen, und dann mit einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser stark digerirt. Dadurch löst sich der größte Theil der braunen Oxyde auf, und man erhält eine schön gelbrothe Flüssigkeit, aus welcher durch allmähliches Verdunsten Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydoxydul erhalten werden.

Die ersten Anschüsse liefern *braunrothe* sechsgliedrige Krystalle, aus der Mutterlauge erhält man ein *gelbes* Salz in sehr kleinen nicht bestimmbarren Krystallen; zuletzt bleibt eine viel freie Säure enthaltende noch roth gefärbte Flüssigkeit, welche von neuem zur Auflösung der Oxyde dienen kann.

#### A. Braunrothes sechsgliedriges Salz.

Die Krystallform ist von Schabus <sup>2)</sup> und von mir <sup>3)</sup> fast gleichzeitig beschrieben worden. Es sind Combinationen eines sechsseitigen Prismas  $p$  mit der Endfläche  $c$ , woran die Combinationskanten durch ein Dihexaëder  $d$  abgestumpft sind. Oft aber zeigen die Krystalle nur das Dihexaëder mit Abstumpfung seiner Seitenkanten durch das Prisma. Im ersten Fall beobachtet man zuweilen auch ein Dihexaëder zweiter Ordnung, welches auf die Kanten des Prismas

1) Schweigg. Journ. Bd. 19, S. 54.

2) Bestimmung der Krystallgestalten u. s. w., Wien 1855, S. 17.

3) Handb. der kryst. Chemie S. 299 und: Die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie S. 109.

aufgesetzt ist, und die Ecken, welche zwei Flächen  $d$  mit diesen Kanten bilden, abstumpft, und endlich hat Schabus auch das achtfach schärfere Dihexaëder erster Ordnung  $d^8$ , beobachtet, welches die Kanten  $dp$  abstumpfen würde.

$$\begin{aligned} d &= a : a : \infty a : c & h &= a : \frac{1}{2} a : a : \frac{1}{3} c \\ d^8 &= a : a : \infty a : 8c & c &= c : \infty a : \infty a : \infty a. \\ p &= a : a : \infty a : \infty c \end{aligned}$$

Bezeichnet  $2A$  den Endkantenwinkel, und  $2C$  den Seitenkantenwinkel der Dihexaëder, so ist:

Berechnet.		Beobachtet.	
		R.	Schabus.
$d$	$\begin{cases} 2A = 124^\circ 2' \\ 2C = \end{cases}$	$*139^\circ 30'$	$123^\circ 47'$
$d^8$	$\begin{cases} 2A = 120 \quad 4 \\ 2C = 175 \quad 52 \end{cases}$		
$h$	$\begin{cases} 2A = 130 \quad 4 \\ 2C = 115 \quad 12 \end{cases}$	$130 \quad 0$	
	$d : c = 110 \quad 15$	$110 \quad 0$	$110 \quad 25,5$
	$d : p = 159 \quad 45$	$159 \quad 39$	
	$d^8 : c = 92 \quad 34$		$92 \quad 30$
	$d^8 : p = 177 \quad 26$		
	$d^8 : d = 162 \quad 19$		
	$h : c = 122 \quad 24$	$122 \quad 37$	
	$h : p = 139 \quad 46$		

Hiernach ist das Axenverhältniß

$$a : c = 0,4231 : 1 = 1 : 2,3635.$$

Die Dihexaëderflächen sind glatt und glänzend, die Prismenflächen horizontal gestreift, oder etwas gekrümmt. Auch die Endfläche ist gewölbt. Die Krystalle sind durchsichtig und besitzen nach Schabus Dichroismus.

Das Salz krystallisirt nur bei Gegenwart freier Säure. Es löst sich zwar in Folge der ihm anhängenden Säure in wenig Wasser zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf, wird aber durch Erwärmen oder Zusatz von mehr Wasser unter Abscheidung von gelbem basischem Salz zersetzt, was durch Zusatz einer genügenden Menge Schwefel- oder Salpetersäure verhindert wird. Erwärmt man aber die Krystalle

mit Wasser nicht sehr vorsichtig, oder übergießt man sie mit heißem Wasser, so verwandeln sie sich in eine zähe durchsichtige harzähnliche Masse, in welchem amorphen Zustande das Salz sehr schwer durch hinzugefügte Säure aufzulösen ist.

Hermann hat, wie schon oben angeführt, dieses Salz untersucht, jedoch auf den Oxydationszustand der Basis nicht geachtet, und diese ohne Weiteres für Ceroxyd erklärt. Er fand in zwei Versuchen 37,11 und 38,0 Proc. Schwefelsäure, 36,36 und 36,98 Ceroxyd, und nahm für das Salz die Formel  $\text{Ce S}^3 + 9\text{aq}$  an.

Ich habe eine größerere Reihe von Analysen mit diesem Salze angestellt, wie sie die problematische Natur seiner Basis zu erfordern schien.

Die Krystalle wurden zerrieben und zwischen Papier oder kurze Zeit über Schwefelsäure gebracht. Zuweilen habe ich sie zuvor mit starkem Alkohol abgespült, um anhängende Säure fortzunehmen. Hierauf wurden sie in einem Kolben mit Chlorwasserstoffsäure längere Zeit gekocht, bis die Flüssigkeit entfärbt und alles Chlor von einer Jodkaliumauflösung absorbirt war. Das freigemachte Jod ließ sich nun mittelst schwefliger Säure oder unterschwefligsauren Natrons und einer titrirten Jodauflösung bestimmen, woraus sich die Menge des Sauerstoffs ergab, den die Basis des Salzes mehr enthielt als Ceroxydul. Keine andere Methode als diese von Bunsen eingeführte volumetrische Jodprobe ist bei derartigen Untersuchungen brauchbar, denn sie allein besitzt die erforderliche Schärfe, selbst bei Bestimmung sehr kleiner Sauerstoffmengen. Bei meinen ersten Analysen des Salzes, welche aus einer früheren Zeit stammen, wandte ich zur Absorption des Chlors eine mit schwefliger Säure gesättigte Auflösung von Chlorbaryum an, ein Verfahren, welches zwar bei gehöriger Vorsicht richtige Resultate liefern kann, um so mehr, als 1 Thl. Sauerstoff 14,57 Thl. schwefelsauren Baryt bildet, aber doch durch Einwirkung der Luft leicht zu hohe Gehalte giebt.

Die Jodprobe läßt sich auch bei diesem und ähnlichen

Salzen sehr gut so ausführen, dafs man die gepulverte Substanz mit Jodkalium und verdünnter Chlorwasserstoffsäure vermischt, und das Ganze in einem kleinen damit angefüllten Kolben, der mit einem in Wachs getränktem Kork verschlossen ist, unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläfst, oder in eine Glasröhre einschmilzt und im Wasserbade erhitzt. Die klare braunrothe Flüssigkeit wird alsdann der volumetrischen Probe unterworfen.

Die chlorwasserstoffsäure farblose Flüssigkeit wurde mit Ammoniak schwach übersättigt, mit Essigsäure bis zum Klarwerden versetzt und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Das oxalsäure Ceroxydul wurde kalt ausgewaschen, getrocknet, und über der Lampe bei Luftzutritt stark geglüht. So wurde in *allen* Fällen ein blafsrothes, zuweilen auch ein dunkleres, nie aber ein braunes Oxyd erhalten. Da nun das reine Ceroxydoxydul gelblichweifs ist, und nur einen Stich ins Röthliche zeigt, so darf man glauben, dafs das krystallisirte schwefelsäure Salz, aus einem Oxyd bereitet, welches nicht frei von Lanthan und Didym ist, nur sehr kleine Mengen von diesen Metallen enthält, die zwar auf das Gewicht des Oxyds wenig Einfluss haben, doch aber hinreichen es zu färben. Wenn ich, um diese Beimischung zu vermeiden, das Salz durch Auflösen des basischen Salzes in Schwefelsäure darzustellen versuchte, erhielt ich oft statt seiner das folgende gelbe oxydreichere Salz.

Aus der vom oxalsauren Ceroxydul getrennten Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt. Der schwefelsäure Baryt mufste nach dem Glühen nochmals mit Säure behandelt und ausgewaschen werden, weil ihm etwas oxalsaurer Baryt hartnäckig anhängt. Man kann noch weniger zuerst die Schwefelsäure und dann das Cer in diesen Verbindungen bestimmen, weil der schwefelsäure Baryt cerhaltig ist, und durch Chlorwasserstoffsäure sich nicht reinigen läfst.

Auf diese Art wurden folgende procentische Werthe erhalten:



* Schwefelsäure.	Geglühtes Oxyd aus Oxalat.	Sauerstoff
1) 37,57	1) 40,64	1) 1,10
2) 37,20	2) 39,90	2) 1,16
3) 37,04	3) 39,62	3) 1,00
4) 36,68	4) 39,40	4) 0,99
5) 36,59	5) 39,37	5) 0,96
6) 36,46	6) 39,20	6) 0,94
7) 36,40	7) 39,11	7) 0,93
8) 35,89	8) 39,06	8) 0,93
9) 35,78	9) 38,54	9) 0,88
10) 35,78	10) 38,52	10) 0,85
11) 35,72	11) 38,42	11) 0,81
12) 35,34		
Mittel 36,37	39,25	0,95

Wenn man erwägt, daß das Salz nicht ganz frei von anhängender Säure sich erhalten läßt, wird man die kleinsten Werthe für diese, die größten für die Basis und den Sauerstoff als die richtigeren betrachten müssen. Und danach ist das Salz eine Verbindung von 3 At. schwefelsaurem Ceroxydul, 1 At. schwefelsaurem Ceroxyd und 18 At Wasser,



6 At. Schwefelsäure	= 3000 = 35,30	} 40,88
3 " Ceroxydul	= 2025 = 23,82	
1 " Ceroxyd	= 1450 = 17,06	
18 " Wasser	= 2025 = 23,82	
	<hr/> 8500 100.	

Unter dieser Voraussetzung ist die Basis des Salzes  $\text{Ce}^5\text{O}^6 = 5\text{Ce} + \text{O}$ , welche gleichsam aus 97,12 Ceroxydul und 2,88 Sauerstoff besteht. Für 40,88 macht dies 1,18 Proc. Sauerstoff aus, eine Zahl, welcher die zuverlässigsten unter den angeführten sich nähern.

Das durch Glühen von oxalsaurem Ceroxydul an der Luft oder in Sauerstoff zurückbleibende Oxyd ist zwar,

wie weiterhin gezeigt werden soll, nicht immer genau  $\text{Ce}^3\text{O}^4 = \text{Ce}\ddot{\text{Ce}} = 3\text{Ce} + \text{O}$ , doch hat es sehr oft diese Zusammensetzung, und die Abweichungen sind in jedem Fall äußerst gering. Da  $100\text{Ce}^5\text{O}^6 = 101,9\text{Ce}^3\text{O}^4$  sind, so hätte unser Salz 41,65 Proc. von letzterem liefern müssen; dafs aber die Analysen darunter bleiben, liegt ebensowohl in dem kleinen Ueberschufs an Säure als darin, dafs das geglühte Oxyd etwas mehr Ceroxydul enthält.

Ich habe versucht, über die Natur der Basis des Sulfats directen Aufschlufs zu erhalten, ohne jedoch zu sicheren Resultaten zu gelangen. Löst man es mit Zusatz von Salpetersäure auf, und versetzt die klare Auflösung in der Kälte mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Baryt, so schlägt sich nicht Ceroxyd, sondern basisch schwefelsaures Salz nieder; filtrirt man den Niederschlag von der farblosen Flüssigkeit ab, und behandelt ihn mit Chlorwasserstoffsäure, so bleibt cerhaltiger schwefelsaurer Baryt unaufgelöst, und man erhält kein genaues Resultat. Wegen der Bildung des basischen Salzes enthält auch das Filtrat vom kohlensauren Barytniederschlage, nach Abscheidung des überschüssigen Baryts, viel weniger Ceroxydul, als der Fall seyn sollte.

Wenn man die Auflösung des Salzes in der Wärme durch Kali oder Ammoniak fällt, so erhält man ein röthlichgraues Hydrat, welches an der Luft eine gelbliche Färbung annimmt, sich in  $\text{Ce}\ddot{\text{Ce}}$  verwandelt, dann aber auch Kohlensäure anzieht. Seine höhere Oxydation an der Luft beweist wenigstens, dafs das schwefelsaure Salz mehr als 1 At. Ceroxydul gegen 1 At. Oxyd enthält.

Die Krystalle verlieren bei längerem Liegen über Schwefelsäure gleichwie beim Erwärmen langsam einen Theil des Wassers. Bei  $140^\circ$  betrug der Verlust 20,63 bis 21,97 Proc. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefelsäure und es bleibt ein röthlicher Rückstand, dessen Menge einmal 43,53, ein anderes Mal 42,11 ausmachte, welche letztere Zahl nahe mit 41,65 oder der berechneten Menge  $\text{Ce}^3\text{O}^4$  übereinstimmt.

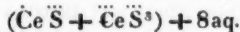
## B. Gelbes Salz

Aus der Mutterlauge des braunrothen Salzes scheidet sich beim Verdampfen häufig, aber nicht immer, ein lebhaft gelbes Salz in krystallinischen Massen ab, die sich nicht näher bestimmen lassen. Dieselbe Verbindung erhält man durch Auflösung des basischen Salzes in verdünnter Schwefelsäure, gewöhnlich nach Abscheidung einer gewissen Menge von A. Doch läßt es sich ebenfalls nicht ganz von der anhängenden Säure befreien, am besten noch durch Waschen mit absolutem Alkohol. Mit Wasser bildet es eine gelbe Auflösung, welche sich aber sehr schnell unter Abscheidung des basischen Salzes trübt. Schon hieraus folgt, daß es nicht, wie ich anfangs glaubte, schwefelsaures Ceroxyd seyn kann.

Die Analysen, auf gleiche Art wie beim vorigen durchgeführt, ergaben:

Schwefelsäure.	Geglühtes Oxyd aus Oxalat.	Sauerstoff.
1) 40,29	1) 43,10	1) 2,31
2) 40,24	2) 42,92	2) 2,12
3) 39,36	3) 42,88	3) 2,00
4) 39,24	4) 42,64	4) 1,84
	5) 42,50	5) 1,80
	6) 41,77	
	7) 41,52	

Man sieht, es enthält etwas mehr Säure und Basis und zugleich etwa doppelt so viel Sauerstoff, d. h. es ist reicher an Ceroxyd. Es besteht aus 1 At. schwefelsaurem Ceroxydul, 1 At. schwefelsaurem Ceroxyd und 8 At. Wasser,



4 At. Schwefelsäure	= 2000 = 39,80	} 42,29 = {	Ce 40,33 O 1,99
1 " Ceroxyd	= 1450 = 28,86		
1 " Ceroxydul	= 675 = 13,43		
8 " Wasser	= 900 = 17,91		
	5025 100.		

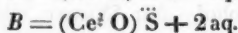
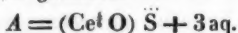
Das aus diesem Salze erhaltene Oxydoxydul besitzt stets eine weisse ins Gelbliche oder schwach Rothe ziehende

Farbe. Es löst sich nur in Schwefelsäure zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf.

Das Salz verliert bei 200° sein Wasser (16,83 Proc. in einem Versuch). Ueber dem Gasgebläse hinterliefs es 43,33 Proc. blafs röthliches Ceroxydoxydul, in dem also noch 1 Proc. Schwefelsäure enthalten war.

Seine Basis ist das Oxydoxydul  $Ce^3 O^4$ .

Beide Salze sind gleichsam:



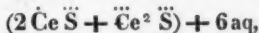
#### Basisch schwefelsaures Ceroxydoxydul.

Diese von Mosander entdeckte Verbindung, welche Hermann zuerst zur Darstellung reiner Cerverbindungen anwandte, wird aus den beiden vorigen Salzen leicht erhalten. Es ist ein schwefelgelber käsiger Niederschlag, welcher, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet, seine Farbe beibehält. Es löst sich im frisch gefällten Zustand in Säuren ziemlich leicht auf und verliert seine Löslichkeit auch nicht nach wochenlangem Trocknen über Schwefelsäure. Ist bei seiner Darstellung aus dem Salz A eine hinreichende Menge Wasser angewandt worden, so ist das Filtrat farblos und liefert beim Verdampfen Krystalle von schwefelsaurem Ceroxydul; im Gegentheil ist sie gelb, und liefert, mit noch mehr Wasser erhitzt, eine neue Menge des basischen Salzes.

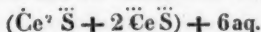
Ich habe das letztere analysirt, nachdem es über Schwefelsäure nichts mehr am Gewicht verlor. Der Gang der Analyse war derselbe wie bei den früheren Salzen.

Schwefelsäure.	Geglühtes Oxyd aus Oxalat.	Sauerstoff.
1) 24,66	1) 65,44	1) 3,20
2) 24,52	2) 65,10	2) 3,12
3) 24,46	3) 64,98	3) 3,09
4) 24,06	4) 64,67	4) 3,06
5) 24,00	5) 64,00	5) 3,03
6) 23,43	6) 63,63	6) 3,03
7) 22,47	7) 63,34	7) 2,88
8) 22,16	} lufttrocken	8) 2,77
9) 22,10		

Hiernach besteht es aus 2 At. Ceroxyd, 2 At. Ceroxydul, 3 At. Säure und 6 At. Wasser oder aus 2 At. schwefelsaurem Ceroxydul und 1 At. sechstel-schwefelsaurem Ceroxyd,



was wohl wahrscheinlicher ist als die Annahme, es enthalte halb-schwefelsaures Oxydul und drittel-schwefelsaures Oxyd,



3 At. Schwefelsäure = 1500 = 23,35

2 „ Ceroxyd = 2900 = 45,14 } 66,15 = {  $\ddot{\text{Ce}}$  63,04

2 „ Ceroxydul = 1350 = 21,01 } O 3,11

6 „ Wasser = 675 = 10,50

6425 100.

Dieses basische Salz entsteht demnach aus *A*, indem  $\frac{2}{3}$  des Ceroxyduls und  $\frac{3}{4}$  der Säure frei werden, und aus *B*, indem  $\frac{5}{6}$  der Säure allein frei werden.

Auch die Basis dieses Salzes, welches man gleichsam  $(\text{Ce}^2\text{O})\ddot{\text{S}}^2 + \frac{3}{4}\text{aq}$  schreiben könnte, ist das Oxydoxydul  $\text{Ce}^3\text{O}^+$ . Aus dem Oxalat, bei der Analyse erhalten, war es gelblichweiss, wenn das Salz aus *B*, mehr oder minder röthlich, wenn jenes aus *A* bereitet war. Im Wasserbad verliert das Salz nach längerer Zeit das Wasser (11,02 Proc. in einem Versuch); bei 200° geht schon etwas Schwefelsäure fort; beim Glühen über der Lampe bleiben wechselnde Mengen, über dem Gepläse reines Oxydoxydul (in einem Versuche 65,53 Proc.).

In seiner Auflösung in Schwefelsäure sollte man nur das Salz *B* vermuthen, es krystallisirt jedoch zuerst immer eine gewisse Menge von *A*. Die Auflösung des durch Chlor erhaltenen Hydrats von  $\ddot{\text{Ce}}\ddot{\text{Ce}}$  verhält sich genau ebenso.

Hermann giebt an, in diesem Salze 27,5 Schwefelsäure und 58,78 Ceroxyd gefunden zu haben. Aber sein Ceroxyd war Ceroxydoxydul, so dafs er ein Salz  $(\ddot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Ce}}\ddot{\text{S}}) + 4\text{aq}$  untersucht hätte.

Marignac analysirte später das bei 100° getrocknete Salz, und erhielt:

Schwefelsäure	26,10
Ceroxydoxydul	64,36
Wasser	10,22
	<hr/> 100,68.

Indem er eine abgewogene Menge der Lösung eines bekannten Gewichts Eisen in freier Chlorwasserstoffsäure hinzufügte, und nach dem Auflösen das rückständige Eisenoxydul durch Chamäleon bestimmte, fand er 2,5 Proc. Sauerstoff, und nahm demnach an, das Salz enthalte 3 At. Ceroxydul gegen 2 At. Ceroxyd, so dafs er ihm den Ausdruck



gab, welcher 25,93 Schwefelsäure, 64,29 Ce Ce und 10,21 Wasser erfordert. Ich selbst habe bei meinen ersten Versuchen über 25 Proc. Schwefelsäure erhalten, allein ein solches Salz enthielt noch freie Säure, die es beim Waschen mit kochendem Wasser abgab, ohne dafs eine wägbare Menge Cer sich auflöste. Ich glaube, dafs daher die gröfsere Menge Schwefelsäure bei Marignac rührt, gleichwie er etwas zu wenig Sauerstoff gefunden hat.

#### Schwefelsaures Ceroxydoxydul-Kali.

Dafs die rothe Auflösung des Ceroxydoxyduls in Schwefelsäure mit schwefelsaurem Kali ein gelbes schwerlösliches Doppelsalz giebt, wissen wir schon aus den Versuchen von Berzelius und Hisinger. Dafs dasselbe durch Wasser zersetzt werde, bemerkte Mosander, und Hermann gab später nach einer Analyse an, dafs es schwefelsaures Ceroxyd-Kali sey.

Die krystallinisch - körnigen schweren Niederschläge, welche durch Vermischen der rothen Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Ceroxydoxyduls (A) in schwefelsäurehaltigem Wasser mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali entstehen, sind um so dunkler gelb, je später sie sich abscheiden, und haben dann eine mehr krystallinische Beschaffenheit. Ich habe, um ein gleichförmiges Product

zu erhalten, die Auflösung des Cersalzes mit so wenig Kalisalz versetzt, daß die Flüssigkeit noch gelb gefärbt war; ebenso wurde andererseits das schwefelsaure Kali im Ueberschuß angewandt. Die Fällung wurde durch Zusammenmischen der heißen Lösungen gleichwie in der Kälte, sie wurde concentrirt wie verdünnt ausgeführt, ohne daß die Bedingungen zur Bildung eines constant zusammengesetzten Niederschlags sich feststellen ließen. Dazu kommt noch, daß dieser, wenn man ihn mit kaltem Wasser abspült, sehr bald unter Milchigwerden der Flüssigkeit sich zersetzt. Ich führe nichtsdestoweniger die Resultate der Analysen hier an, weil ich glaube, daß nicht alle sich auf Gemenge beziehen.

Die untersuchten Proben verloren über Schwefelsäure nur eine kleine Menge hygroskopisches Wasser, und änderten dann ihr Gewicht durchaus nicht mehr. Sie wurden gewöhnlich mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, um das Chlor volumetrisch durch Jod zu bestimmen. Die Flüssigkeit, durch Eindampfen vom Säureüberschuß grolsentheils befreit, wurde mit Barytwasser gefällt, das Filtrat nach Abscheidung des Baryts abgedampft und das Kali als Sulfat gewogen. Der Barytniederschlag wurde mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, aus dem ungelösten schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure berechnet, die Flüssigkeit nach Abscheidung des Baryts und nach dem Neutralisiren durch Oxalsäure gefällt, und das oxalsaure Ceroxydul durch Glühen in Ceroxydoxydul verwandelt.

No. 1. Durch Waschen von No. 3 mit kaltem Wasser.

No. 2. Durch Fällung einer Auflösung des krystallisirten schwefelsauren Ceroxydoxyduls mit einer ungenügenden Menge Kali, wobei das Filtrat noch gelb war.

No. 3. Aus heißen Auflösungen der beiden Salze, wobei das Cersalz vorherrschte, noch warm von der Flüssigkeit getrennt.

N. 4. Durch Waschen des folgenden mit wenig kaltem Wasser.

No. 5. Gelbe krystallinische Krusten, durch längeres

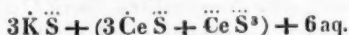
Stehen aus sehr verdünnter Flüssigkeit abgesetzt, wobei die Flüssigkeit schwach gelb blieb.

No. 6. Aus einer mit wenig schwefelsaurem Kali versetzten Auflösung des krystallisirten Salzes.

No. 7. Aus warm gemischten Auflösungen, wobei die Flüssigkeit nach Abscheidung des Niederschlags beinahe farblos war.

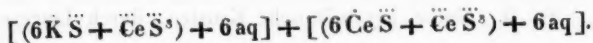
	1.		2.		3.		4.	
	a.	b.			a.	b.		
Schwefelsäure	41,92		41,54		43,10		44,82	
Ceroxydoxydul	35,84	36,12	36,45		33,11	33,26	32,35	
Kali	16,58	16,71	17,62		18,45	20,72	20,88	
Sauerstoff	1,03	1,22	0,78		0,73	0,68	0,52	
	5.		6.		7.			
	a.	b.			a.	b.		
Schwefelsäure	44,85				42,88	42,93		
Ceroxydoxydul	31,13	31,77	28,10		28,96	26,62		
Kali	21,82	22,19	22,88		23,40			
Sauerstoff	0,52	0,51						

Mit Rücksicht auf das weiterhin zu beschreibende Ammoniakdoppelsalz, welches schön krystallisirt und deshalb rein zu erhalten ist, glaube ich in den kaliärmsten Niederschlägen eine analoge Verbindung annehmen zu dürfen, bestehend aus 1 At. des krystallisirten Salzes, 3 At. schwefelsaurem Kali und 6 At. Wasser,



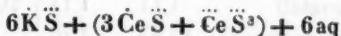
9 At. Schwefelsäure	= 4500 = 43,20		
1 » Ceroxyd	= 1450 = 13,92	} = $\dot{\text{Ce}}$ 32,40 O 0,96 }	} = $\dot{\text{Ce}}\ddot{\text{Ce}}$ 34,00
3 » Ceroxydul	= 2025 = 19,44		
3 » Kali	= 1767 = 16,96		
6 » Wasser	= 675 = 6,48		
	10417	100.	

Eine solche Verbindung betrachtet man besser als eine Verbindung (isomorphe Mischung?) zweier Doppelsalze,





Die kalireichsten Niederschläge nähern sich einer Verbindung, welche doppelt so viel schwefelsaures Kali enthält; denn



müßte enthalten:

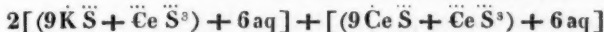
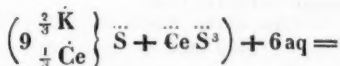
$$12\ddot{S} = 6000 = 43,85$$

$$\left. \begin{array}{l} \ddot{Ce} = 1450 = 10,59 \\ 3\ddot{Ce} = 2025 = 14,80 \end{array} \right\} = \begin{array}{l} \ddot{Ce} 24,66 \\ O \quad 0,73 \end{array} \Bigg\} = \begin{array}{l} \ddot{Ce}\ddot{Ce} \\ 25,87 \end{array}$$

$$6\ddot{K} = 3534 = 25,83$$

$$6aq = \frac{675}{13684} = \frac{4,93}{100.}$$

Diefs wäre



Allein diese Verbindung wäre niemals rein, sondern immer mit der ersten gemengt erhalten worden.

#### Schwefelsaures Ceroxydoxydul-Ammoniak.

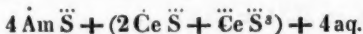
Beim Vermischen der Auflösungen des krystallisirten Cersalzes und von schwefelsaurem Ammoniak bildet sich, wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind, kein Niederschlag. Ein solcher in Gestalt eines gelben oder bräunlichen krystallinischen Pulvers entsteht jedoch beim Erhitzen oder Abdampfen, und besteht aus kleinen gelben, durch die Loupe erkennbaren Krystallen. Etwas später setzen sich grofse orangerothe Krystalle eines zweiten Doppelsalzes ab.

#### A. Krystallinisch körniges Salz.

In seinem Verhalten zu Wasser gleicht es den Kalidoppelsalzen, hat aber eine einfache Zusammensetzung. Bei der Analyse, die wie bei dem folgenden Salze ausgeführt wurde, gab es:

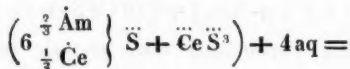
		Sauerstoff.
Schwefelsäure	50,38	30,23
Ceroxydul	28,93	4,28
Sauerstoff	1,14	1,14
Ammoniumoxyd	13,83	4,26
Wasser	(5,72)	5,08
	100.	

Hiernach besteht es aus 4 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd, 2 At. schwefelsaurem Ceroxydul, 1 At. schwefelsaurem Ceroxyd und 4 At. Wasser,



9 At. Schwefelsäure	= 4500 = 49,72	
1 » Ceroxyd	= 1450 = 16,02	} = $\text{Ce}$ 29,84 = $\text{Ce} \ddot{\text{Ce}}$ 31,30 O 1,10 (gefunden 30,36)
2 » Ceroxydul	= 1350 = 14,92	
4 » Ammoniumoxyd	= 1300 = 14,36	
4 » Wasser	= 450 = 4,98	
	9050 100.	

Ich würde seine Constitution durch



$[2 (6 \text{Äm} \ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Ce}} \ddot{\text{S}}^3) + 4 \text{aq}] + [(6 \text{Ce} \ddot{\text{S}} + \ddot{\text{Ce}} \ddot{\text{S}}^3) + 4 \text{aq}]$   
ausdrücken.

#### B. Krystallisirtes Salz.

Es erscheint in sehr schönen orangeröthen durchsichtigen Krystallen, welche, in Wasser leicht löslich, sich von dem schwer löslichen Salze leicht trennen und durch Umkrystallisiren reinigen lassen. Sie gehören zu den ausgezeichnetsten unter den gefärbten Cersalzen, und sind von Schabus und von mir gemessen worden <sup>1)</sup>. Danach gehören sie zum zwei- und eingliedrigen System mit dem Axenverhältniß  $a:b:c = 0,8144:1:0,6877$  und dem Winkel der schiefen Axen  $= 83^\circ 29'$ . Meist sind es rechtwinklig vierseitige Prismen, sehr vollkommen spaltbar nach der einen Prismenfläche, welche der Ebene der schiefen Axen parallel ist.

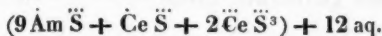
1) Die neuesten Forschungen in der kryst. Chemie S. 109.

Sie sind durchsichtig und trichromatisch, verwittern aber an der Luft etwas. In Wasser lösen sie sich leicht mit gelber Farbe auf.

Zur Analyse wurde das Salz ähnlich dem Kalisalz mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, um das Chlor zu bestimmen; die saure Auflösung nach dem Verdampfen der meisten freien Säure mit Barythydrat anhaltend gekocht, und das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid bestimmt, sonst aber wie vorher verfahren.

	1.	2.	3.	4.	Mittel
Schwefelsäure	49,81	50,40	49,82		50,01
Ceroxydoxydul	21,71	21,72	22,13	21,79	21,84
Ammoniumoxyd	19,59	18,74	19,19		19,17
Sauerstoff			1,27	1,29	1,28

Da das Oxydoxydul = 20,72 Ceroxydul, worin 3,06 Sauerstoff, so sieht man, daß in diesem Salze, weil 1,28: 3,06 fast = 1:2 $\frac{1}{2}$ , 5 At. Cer mit 7 At. Sauerstoff verbunden, d. h. 2 At. Oxyd gegen 1 At. Oxydul enthalten sind. Die nächstliegende Formel ist



$$16 \ddot{\text{S}} = 8000 = 50,47$$

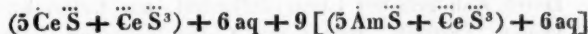
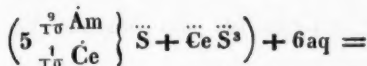
$$\left. \begin{array}{l} 2 \ddot{\text{Ce}} = 2900 = 18,30 \\ \text{Ce} = 675 = 4,26 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Ce } 21,30 \\ \text{O } 1,26 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2 \ddot{\text{Ce}} \\ \text{Ce} \end{array}} \right\} = \text{Ce } \ddot{\text{Ce}} 22,34$$

$$9 \text{ Am} = 2925 = 18,45$$

$$12 \text{ aq} = 1350 = 8,52$$

$$\hline 15850 \quad 100.$$

Es ist wohl am besten, sich die Constitution des Salzes als



zu denken.

Das Ceroxydoxydul aus diesem Salze besitzt immer eine sehr helle Farbe.

Bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure hatte eine Probe 6,7 Proc. Wasser verloren, d. h. 9 At. (berechnet 6,4 Proc.). Ueber dem Gasgebläse hinterläßt es reines Ceroxydoxydul, in einem Versuche 21,85 Proc., genau gleich dem Mittel der übrigen.

### Verhalten des Ceroxydulhydrats gegen Sauerstoff und Chlor.

#### Ceroxydoxydulhydrat.

Fällt man die Auflösung eines Ceroxydulsalzes mit Kali, so wird der weiße Niederschlag von Ceroxydulhydrat beim Auswaschen gelblich, wie schon Mosander bemerkt hat. Hermann beobachtete später, daß er dabei gleichzeitig Kohlensäure anzieht.

Auch wenn das krystallisirte schwefelsaure Ceroxydoxydul (A) mit Kali in der Wärme gefällt wird, färbt sich der röthlichgraue Niederschlag auf dem Filtrum bald gelb. Drei verschiedene Proben, nach dem Auswaschen über Schwefelsäure getrocknet, gaben:

	1.	2.	3.	4.
		a. b.		a. b.
Ceroxydoxydul 1)	87,72	85,81 84,19	84,66	79,02 78,35
Sauerstoff	4,05	2,97 2,96	3,96	1,88
Kohlensäure	3,82	5,91	6,63	10,68

Mosander fand, daß Ceroxydulhydrat durch wässriges Chlor nicht höher als zu Oxydoxydul oxydirt werde, und bediente sich dieser Methode zur Trennung des Cers von den sich auflösenden Oxyden des Lanthans und Didyms. Kjerulf fand später, daß das Product ein Hydrat von  $\text{Ce}^3\text{O}^+ = \text{Ce}\text{Ce}$  ist, was folgende Versuche bestätigen.

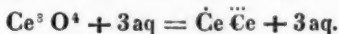
Durch Kali gefälltes Ceroxydulhydrat, mit freiem Kali in Wasser vertheilt, wurde mit Chlor behandelt. Der hochgelbe Niederschlag wurde nach dem Auswaschen im noch feuchten Zustande untersucht:

1) Durch Glühen.

$$\begin{array}{rcl} \text{Ceroxydoxydul } 100,37 & = & \text{Ceroxydul } 95,65 = 14,17 \\ & & \text{Sauerstoff } 4,35 \\ & & \hline & & 100. \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{Ceroxydoxydul } 99,96 & = & \text{Ceroxydul } 95,26 = 14,12 \\ & & \text{Sauerstoff } 4,74 \\ & & \hline & & 100. \end{array}$$

Ueber Schwefelsäure getrocknet, bildet das Hydrat gelbbraune Stücke, die ein gelbes Pulver geben. 100 Th. desselben gaben 144,3 schwefelsaures Ceroxydul = 82,9 Ceroxydul. Hiernach ist es



	Berechnet	Gefunden
3 Ce	= 2025,0 = 82,23	82,90
O	= 100,0 = 4,06	4,09
3aq	= 337,5 = 13,71	13,01
	<u>2462,5</u> 100.	<u>100.</u>

#### Verhalten des Ceroxydoxyduls zu Sauerstoff.

Da bei der Einwirkung des Chlors sich keine höhere Oxydationsstufe bildet, so ist wenig Hoffnung vorhanden, das Ceroxyd zu isoliren.

Erhitzt man Ceroxydoxydul in Sauerstoffgas in schwacher oder in stärkerer Glühhitze, so ändert es sein Ansehen nicht. Dagegen zeigt sich eine Gewichtszunahme, die jedoch niemals constant ist. Das Maximum derselben betrug 1,25 Proc. oder  $\frac{1}{8}$  desjenigen Sauerstoffs, den das Oxydoxydul mehr enthält als das Oxydul ( $\frac{1}{16}$  der Gesamtmenge). Hiernach hat es sich in eine Verbindung von 2 At. Ceroxydul und 5 At. Ceroxyd verwandelt.

Ceroxydul	95,3 = 14,1 S. = 94,12
Sauerstoff	4,7 4,64
"	1,25 1,24
	<u>101,25</u> 100.

$\text{Ce}^2 \text{Ce}^5$  berechnet:

$$\begin{array}{rclclcl}
 12 \text{ Ce} & = & 6900 & = & 80,23 & = & 12 \text{ Ce} & = & 8100 & = & 94,19 \\
 17 \text{ O} & = & 1700 & = & 19,77 & = & 4 \text{ O} & = & 400 & = & 4,65 \\
 \hline
 & & 8600 & & 100. & & \text{O} & = & 100 & = & 1,16 \\
 & & & & & & \hline
 & & & & & & 8600 & & 100.
 \end{array}$$

Streng genommen, liegt das Product in der Mitte zwischen  $\text{Ce}^2 \text{Ce}^5$  und  $\text{Ce} \text{Ce}^3$ , doch ist es überhaupt wohl keine bestimmte Verbindung. Um sich in Ceroxyd zu verwandeln, hätte das Oxydoxydul ungefähr doppelt so viel Sauerstoff ( $\frac{1}{8}$  seiner Gesamtmenge) aufnehmen müssen,

$$\begin{array}{rclclcl}
 2 \text{ Ce} \text{Ce} & = & 4250 & = & 97,7 & = & 100 \\
 \text{O} & = & 100 & = & 2,3 & = & 2,35 \\
 \hline
 & & 4350 & & 100.
 \end{array}$$

In einer früheren Reihe von Versuchen, die zum Theil die Bestimmung des Atomgewichts vom Cer zum Zweck hatten, wurde oxalsaures Ceroxydul in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Durch Wägung der Kohlensäure, des Wassers und des rückständigen Oxyds liefs sich feststellen, wieviel von letzterem aus 100 Th. Ceroxydul entstanden war. Acht Versuche gaben:

103,4 Proc.	105,0 Proc.
103,5 "	105,2 "
103,8 "	105,3 "
103,9 "	105,6 "

Der Rechnung nach hätten 104,9  $\text{Ce} \text{Ce}$  entstehen sollen. Dafs oft weniger erhalten wurde, trotzdem das Glühen in Sauerstoffgas erfolgte, liegt wohl in einem geringen Verlust, der durch mechanisch fortgerissene Theilchen bei der Oxydation des Salzes entstehen mufs. Immerhin wurden im ungünstigsten Falle nur 1,4 Proc. Oxydoxydul zu wenig erhalten.

Schmilzt man Ceroxydoxydul mit chlorsaurem Kali, so geräth die Masse auf einmal in lebhaftes Glühen und entwickelt stürmisch Sauerstoffgas, allein das Oxydoxydul wird nicht höher oxydirt. Ebensowenig geschieht dies, wenn man es mit Kalihydrat und etwas chlorsaurem Kali

in glühenden Fluß bringt. Nach dem Ausziehen mit kaltem Wasser erhält man es unverändert.

Schon Mosander bemerkte, daß das aus salpetersaurem Ceroxydul durch Glühen bereitete Oxyd Ceroxydul enthält; doch läßt sich von demselben seiner Angabe entgegen nichts durch Salpetersäure ausziehen. Hermann hielt diesen Rückstand für  $Ce^3 O^5$ , und gab an, er habe daraus ein braunes in Schwefelsäure lösliches Superoxyd,  $Ce$ , erhalten, aber schon Marignac widerlegte diese Angaben, indem er nachwies, daß diese Substanz außer Ceroxydul nur 3,19 — 3,75 — 3,83 Proc. Sauerstoff enthält. Nach meinen Versuchen ist sie  $Ce Ce$  mit 4,7 Proc. Sauerstoff.

### Verhalten des Ceroxydoxyduls in Wasserstoff.

#### Darstellung von Ceroxydul.

Ist die Gewichtszunahme des Oxydoxyduls in Sauerstoff schon eine sehr geringe, oft nicht 1 Proc. betragende, so ist sie beim Erhitzen an der Luft noch kleiner, und ich habe oft keine Veränderung seines Gewichts bemerken können. Man kann sich daher seiner zur Bestimmung des Cers dennoch bedienen, wenn man nur Sorge trägt, es zuletzt im verschlossenen Tiegel über der Lampe oder sicherer über dem Gasgebläse einige Augenblicke heftig zu glühen.

In *Wasserstoffgas* geglüht, erfährt das Ceroxydoxydul eine Reduction, bei der es im höchsten Fall  $\frac{1}{4}$  seines Sauerstoffs (4,7 Proc.) verliert und in Oxydul übergeht. Allein letzteres hat wie die Monoxyde des Mangans, Eisens und Kobalts ein so großes Bestreben, sich wieder zu oxydiren, daß selbst kleine Mengen, wenn man sie nach vollständigem Erkalten im Wasserstoffstrom an die Luft bringt, sich stark erhitzen und wieder in Oxydoxydul verwandeln. Dabei bleibt eine kleine Menge Ceroxydul im Innern der Masse, so daß der Gewichtsverlust gewöhnlich 0,5 bis 1,0 Proc. beträgt (1,17 Proc. nach Beringer).

Am leichtesten erhält man das Ceroxydul, wenn man

kohlensaures Ceroxydul in einem Wasserstoffstrom glüht. Es bildet ein *graublaues* Pulver, welches an der Luft unter starker Erhitzung sich sogleich in gelblichweisses Oxydoxydul verwandelt. Ohne Anwendung von Wasserstoffgas erhält man aus dem Carbonat gleichwie aus dem Oxalat in verschlossenen Gefäßen nur Oxydoxydul, und es wird dabei ein Theil Kohlensäure in Kohlenoxydgas verwandelt.

### III. *Bestimmung freier Salpetersäure; von F. G. Schaffgotsch.*

Mischungsgewichte:  $H = 1$ ;  $C = 6$ ;  $O = 8$ ;  $N = 14$ ;  $S = 16$ ;  $Ca = 20$ ;  
 $Na = 23$ ;  $Cl = 35,5$ ;  $Ba = 68,6$ ;  $Pt = 98,9$ .

Wenn dem Analytiker mehrere grundverschiedene aber gleich gute Wege zur Erreichung desselben Zieles offen stehen, so ist dies im Allgemeinen vortheilhaft; denn die Sicherheit seiner Untersuchung wird dadurch erhöht. Es sey mir deshalb gestattet, auf eine Bestimmungsweise freier Salpetersäure bei Abwesenheit anderer Stoffe hinzuweisen, welche, wie ich glaube, eine große Genauigkeit besitzt, obwohl ich mir nicht verhehle, daß man in dem erwähnten besonderen Falle oft der bloßen Beobachtung der Eigenschwere oder der Maassanalyse den Vorzug geben wird.

Haben wir es mit einem in Wasser gelösten Körper zu thun, der sich wegen seiner Flüchtigkeit der unmittelbaren Bestimmung durch Abdampfen entzieht, so ist das einfachste Mittel, ihn wägbar zu machen, Zusatz eines an sich zwar auch flüchtigen, aber in Verbindung mit dem ersten der Abdampfhitze widerstehenden Körpers. Derart lassen sich Salzsäure und Ammoniak gegenseitig durch einander in der Form von Salmiak sehr wohl bestimmen und von der Salpetersäure gilt, wie ich zeigen werde, das Entsprechende; denn das salpetersaure Ammoniak ist, bei  $115^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  C.



getrocknet, ein trotz seiner (geringen) Zerfließlichkeit in geschlossenem Tiegel gut wägbares Salz von unveränderlicher, genau bekannter Zusammensetzung, also eine geeignete analytische Form der Salpetersäure. Seine Formel, welche bisweilen  $\text{Am} + \ddot{\text{N}} + \text{H} = 89$  angegeben wird, ist  $\text{Am} + \ddot{\text{N}} = 26 + 54 = 80$ , so daß 100 Theilen Salz genau 67,5 Theile Säure entsprechen.

Drei Hauptversuche wurden angestellt; ihrer Darlegung will ich einige auf die analytisch wichtigen Eigenschaften des salpetersauren Ammoniaks bezügliche Versuche voranschicken und andere, vergleichende Versuche, nämlich Analysen des Gegenstandes der Hauptversuche nach verschiedenen Methoden folgen lassen.

#### A. Vorversuche.

1.  $1^{\text{grm}},9489$  salpetersaures Ammoniak, fein zerrieben und 3,25 Stunden im Wasserbade getrocknet, gaben, mit Platinchlorid analysirt,  $2^{\text{grm}},3785$  Platin oder  $0^{\text{grm}},6253 = 32,09$  Hundertth. Ammoniumoxyd. Die zweite der beiden obigen Formeln erheischt nahe hiemit übereinstimmend 32,50 Hundertth., die erste dagegen 29,21 Hundertth.

2.  $3^{\text{grm}},2345$  salpetersaures Ammoniak, bereits eine Stunde im Luftbade auf  $115^{\circ}$  erhitzt, wiegen nach drei Stunden Luftbad:  $3^{\text{grm}},2343$ , nach abermals drei Stunden Luftbad:  $3^{\text{grm}},2348$ .

3. Anderes Salz nach 3,5 St. Lb. von  $115^{\circ}$ :  $3^{\text{grm}},2718$ , dann nach je 3 St. Lb.:  $3^{\text{grm}},2690 - 3^{\text{grm}},2685 - 3^{\text{grm}},2685$ .

4. Anderes Salz nach 30' Lb. von  $115^{\circ}$ :  $3^{\text{grm}},2500$ , 3 St. länger erhitzt, ebensoviel.

5. Anderes Salz nach 1 St. Lb. von  $115^{\circ}$ :  $2^{\text{grm}},0565$ , nach je 30' Lb.:  $2^{\text{grm}},0550$  und  $2^{\text{grm}},0550$ .

6. Salz von gleicher Bereitung mit dem vorigen wiegt nach 1 St. Lb. von  $118^{\circ}$  und nur 2' Erkaltungszeit  $3^{\text{grm}},2940$ , 5' später  $3^{\text{grm}},3006$ , dann nach 45' Lb. von  $130^{\circ}$ :  $3^{\text{grm}},2936$ , nach 45' Lb. von  $150^{\circ}$ :  $3^{\text{grm}},2915$ ; endlich 1' vorsichtig ge-

schmolzen: 3<sup>grm</sup>,2680 und nach 15' bei stärkerer Hitze unter Zersetzung geschmolzen: 2<sup>grm</sup>,1870.

7. 0<sup>grm</sup>,3213 Salz in schönen, lufttrocknen durch freiwillige Verdunstung entstandenen Krystallen verlieren bei 117° in 6 St. 0<sup>grm</sup>,0038 oder 1,18 Hunderth. und in 6 weiteren Stunden nichts mehr.

8. 2<sup>grm</sup>,2480 Salz in großen Krystallen durch Erkalten der Lösung gewonnen, zerstückelt und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, wiegen nach 13 St. Lb. von 117°: 2<sup>grm</sup>,22393, nach weiteren 17 St. gleicher Behandlung 2<sup>grm</sup>,2368 und verlieren nun in 3 St. nichts mehr, haben also im Ganzen verloren 0<sup>grm</sup>,0112 oder 0,50 Hunderth.

9. 1<sup>grm</sup>,9670 Salz von neuer Bereitung, durch Abdampfen erhalten und zwei Stunden unter häufigem Zerreiben im Wasserbade getrocknet, in 1<sup>grm</sup>,5 Wasser gelöst, im Luftbade bei 120° langsam eingedampft und weiter erwärmt, wiegen nach 7 St. 1<sup>grm</sup>,9643, haben also nur 0,14 Hunderth. verloren.

10. Das Vorige, in 3<sup>grm</sup> Wasser gelöst, im Wasserbade eingetrocknet und vier Stunden im Luftbade auf 115° erwärmt, wiegt 1<sup>grm</sup>,9629, hat also nur 0,07 Hunderth. verloren.

### B. Hauptversuche.

Gegenstand derselben war eine wässrige Salpetersäure von grosser Reinheit, *acidum nitricum* der *Pharmacopoea borussica*. Bei 21°,25 C. fand ich die Eigenschwere zu 1,1998; die Ure'sche Tafel, wäre sie nicht blofs bei 15°,56 gültig, würde dafür durch Interpolation 27,62 Hunderth. als Gehalt an wasserfreier Säure ergeben.

1. 8<sup>grm</sup>,0396 wasserhaltige Säure gaben 3<sup>grm</sup>,3202 salpetersaures Ammoniak, mithin 2<sup>grm</sup>,2411 wasserfreie Säure oder 27,88 Hunderth.

2. 7<sup>grm</sup>,9548 wasserhaltige Säure gaben 2<sup>grm</sup>,2827 salpetersaures Ammoniak, mithin 2<sup>grm</sup>,2158 wasserfreie Säure oder 27,86 Hunderth.

3. 7<sup>grm</sup>,9045 wasserhaltige Säure gaben 3<sup>grm</sup>,2677 sal-

petersaures Ammoniak, mithin  $2^{\text{grm}}$ ,2057 wasserfreie Säure oder 27,90 Hundertth.

Das Mittel ist 27,88 wasserfreie Säure in 100 wasserhaltiger.

### C. Vergleichende Versuche.

#### 1. Bestimmung durch Bleioxyd.

$3^{\text{grm}}$ ,9460 wasserhaltige Säure gaben mit  $6^{\text{grm}}$ ,1050 Bleioxyd eingedampft  $7^{\text{grm}}$ ,3420 im Luftbade bei  $115^{\circ}$  getrockneten Rückstand, welcher gegläht wieder  $6^{\text{grm}}$ ,1050 läßt. Dem entsprechen 1,2370 wasserfreie Säure oder 31,35 Hundertth. Offenbar scheitert dieses Verfahren an der Bildung eines *wasserhaltigen* basischen Salzes.

#### 2. Bestimmung durch Barytwasser in bekannter Weise.

Es gaben  $4^{\text{grm}}$ ,0768 wasserhaltige Säure  $2^{\text{grm}}$ ,4145 schwefelsauren Baryt<sup>1)</sup>, entsprechend  $1^{\text{grm}}$ ,1182 wasserfreier Säure oder 27,43 Hundertth.

#### 3. Bestimmung durch kohlensauren Baryt.

Eine einzige Analyse gestattet eine mehrfache Bestimmung von  $x$ , dem gesuchten Gewicht wasserfreier Salpetersäure, wenn man das angewandte Barytcarbonat =  $c$ , den aus Carbonat und Nitrat gemischten Abdampfdruckstand =  $r$ , das auf dem Filter zurückbleibende Carbonat =  $u$ , das im Filtrat befindliche Nitrat =  $n$  und das aus dem Nitrat gefällte Sulfat =  $s$  einzeln dem Gewicht nach gefunden hat; denn es ist:

1) Beiläufig sey erwähnt, daß dieser schwefelsaure Baryt bei fortgesetzter Rothgluth im geschlossenen Tiegel über einer großen Weingeistflamme um  $0^{\text{grm}}$ ,0323 abnahm; er war röthlich geworden, noch angehaucht hepatisch, machte befeuchtetes Silberblech fleckig und färbte sich in Kupfervitriollösung braun, in Bleizuckerlösung grau. Aehnliche, gewiß bemerkenswerthe Wirkungen habe ich seitdem auch an *Gas*-Arbeitsflammen oft beobachtet, unter anderem die vollständige Reduction von Kupferoxyd zu *Metall*.

$$x_I = \frac{\text{NO}^3}{\text{NO}^3 - \text{CO}^3} \cdot (r - c) = 1,68750 (r - c)$$

$$x_{II} = \frac{\text{NO}^3}{\text{BaO} + \text{CO}^3} \cdot (c - u) = 0,54767 (c - u)$$

$$x_{III} = \frac{\text{NO}^3}{\text{BaO} + \text{NO}^3} \cdot (r - u) = 0,41348 (r - u)$$

$$x_{IV} = \frac{\text{NO}^3}{\text{BaO} + \text{NO}^3} \cdot n = 0,41348 n$$

$$x_V = \frac{\text{NO}^3}{\text{BaO} + \text{SO}^3} \cdot s = 0,46312 s$$

$$x_{VI} = r - u - \frac{\text{BaO}}{\text{BaO} + \text{SO}^3} \cdot s = r - u - 0,65695 s$$

$$x_{VII} = n - \frac{\text{BaO}}{\text{BaO} + \text{SO}^3} \cdot s = n - 0,65695 s.$$

Die analysirte wasserhaltige Säure wog  $45^{\text{grm}},0673$ , ferner war  $c = 45^{\text{grm}},0020$ ;  $r = 45^{\text{grm}},6713$ ;  $u = 15^{\text{grm}},9488$ ;  $n = 25^{\text{grm}},7280$  und  $s = 25^{\text{grm}},4050$ , woraus folgt:  $x_I = 15^{\text{grm}},1294$ ;  $x_{II} = 15^{\text{grm}},1245$ ;  $x_{III} = 15^{\text{grm}},1257$ ;  $x_{IV} = 15^{\text{grm}},1280$ ;  $x_V = 15^{\text{grm}},1138$ ;  $x_{VI} = 15^{\text{grm}},1425$ ;  $x_{VII} = 15^{\text{grm}},1480$ , durchschnittlich also  $x = 15^{\text{grm}},1303$  oder 27,79 Hunderth.

Eine besondere Untersuchung ergab in dem angewandten Barytcarbonat neben 99,37 Hunderth. reinem kohlen-sauren Baryt auch 0,36 Hunderth. kohlen-sauren Kalk oder auf 387 Baryt 1 Kalk. Der Einfluss dieses geringen Kalkgehalts auf  $x$  ist wegen der großen Verschiedenheit im Mischungs-gewicht der beiden Erdmetalle und wegen der Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes nicht ganz unerheblich, denn berichtigen wir  $x$  unter der Voraussetzung, das Verhältniss beider Erden habe sich in  $u$  nicht gegen  $c$  geändert, so kommt:  $x_I$  wie früher;  $x_{II} = 15^{\text{grm}},1284$ ;  $x_{III} = 15^{\text{grm}},1287$ ;  $x_{IV} = 15^{\text{grm}},1310$ ;  $x_V = 15^{\text{grm}},1217$ ;  $x_{VI} = 25^{\text{grm}},1384$ ;  $x_{VII} = 15^{\text{grm}},1439$ , also durchschnittlich  $x = 15^{\text{grm}},1316$  oder 27.82 Hunderth. Setzen wir den Durchschnittswerth selbst = 100, so ist  $x_V$  am kleinsten, nämlich 99,13 und  $x_{VII}$  am größten, nämlich 101,09. Es ist wahrscheinlich, dass der zu niedrige Werth von  $x$  im Versuche C, 2 auch in einem kleinen Kalkgehalt des Baryts seinen Grund hat.

## 4. Bestimmung durch einfach-kohlensaures Natron.

8<sup>grm</sup>,1055 wasserhaltige Säure gaben mit 3<sup>grm</sup>,5283 wasserfreiem einfach-kohlensaurem Natron abgedampft: 4<sup>grm</sup>,8929 Rückstand; der Verlust, 1<sup>grm</sup>,3646, giebt 2<sup>grm</sup>,3028 wasserfreie Säure. Aus der Lösung des Rückstandes fällt Chlorbaryum 2<sup>grm</sup>,4672 Barytcarbonat, entsprechend 1<sup>grm</sup>,3262 Natroncarbonat als dem von der Salpetersäure unzersetzt gebliebenen Antheil der ursprünglichen Menge, woraus wieder für den zersetzten Antheil 2<sup>grm</sup>,2021 und für die wasserfreie Salpetersäure als zweiter Werth 2<sup>grm</sup>,2436 folgt. Endlich läßt der Rückstand, um 1<sup>grm</sup>,3262 verringert, 3<sup>grm</sup>,5667 Natronnitrat, was als dritten Werth für die wasserfreie Säure 2<sup>grm</sup>,2659 ergibt. Das Mittel ist 2<sup>grm</sup>,2708 wasserfreie Säure oder 28,02 Hunderth.

## 5. Bestimmung durch Natronbicarbonatlösung.

In einem verbesserten Geißler'schen Apparat entwickelten 3<sup>grm</sup>,1908 wasserhaltige Salpetersäure, 0<sup>grm</sup>,7085 Kohlensäure und 3<sup>grm</sup>,9690 wasserhaltige Salpetersäure 0<sup>grm</sup>,9490 Kohlensäure; das giebt für die wasserfreie Säure 27,25 und 29,35 Hunderth., zwei nur wegen ihres Mangels an Uebereinstimmung erwähnenswerthe Zahlen. Man vergleiche F. Mohr's Lehrbuch der Titrimethode, Abth. I, S. 125.

Berlin, 18. Juni 1859.

IV. *Untersuchung über die Existenz ein- und zwei-atomige Radicale enthaltender Anhydride und Beschreibung der dabei gelegentlich entdeckten Aetherbernsteinsäure und einiger ihrer Verbindungen;*  
*von W. Heintz.*

In ihrer Arbeit über die wasserfreien Säuren<sup>1)</sup> stellen Gerhardt und Chiozza die Behauptung auf, daß Anhydride von einbasischen Säuren mit denen zweibasischer Säuren nicht in Verbindung treten können, daß vielmehr, wenn man solche Verbindungen herzustellen versucht, nur ein Gemisch der wasserfreien einbasischen mit der wasserfreien zweibasischen Säure entstehe. Daß solche Verbindungen nicht existiren, dafür geben sie als Grund an, daß, während bei der Bildung der Doppelanhydride der einbasischen Säuren aus der Chlorverbindung eines Säureradicals und dem Salze eines anderen Säureradicals nur ein einziger Proceß stattfindet, welcher durch die Gleichung

$$\left. \begin{matrix} R \\ Cl \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} R' \\ M \end{matrix} \right\} O^2 = \left. \begin{matrix} R \\ M \end{matrix} \right\} + \left. \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} \right\} O^2$$

ausgedrückt werden könne, bei der Einwirkung der Salze zweibasischer Säuren zwei Processe hinter einander erfolgen, nämlich zuerst der durch die Gleichung

$$\left. \begin{matrix} R \\ MM \end{matrix} \right\} O^2 = RO^2 + \left. \begin{matrix} M \\ M \end{matrix} \right\} O^2,$$

und dann der durch die Gleichung

$$\left. \begin{matrix} M \\ M \end{matrix} \right\} O^2 + 2 \left. \begin{matrix} R \\ Cl \end{matrix} \right\} = \left. \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \right\} O^2 + 2 \left. \begin{matrix} M \\ Cl \end{matrix} \right\}$$

darstellbare.

Es ist leicht einzusehen, daß diese Deduction nur eine *Erklärung* der behaupteten Nichtexistenz von Verbindungen der einbasischen mit zweibasischen Säuren, nicht aber den *Beweis* liefert, daß zwei- und einatomige Anhydride nicht dargestellt werden können. Da nun die Thatfachen, worauf Gerhardt und Chiozza diese Behauptung grün-

1) *Compt. rend. T. XXXVI, p. 1050 u. Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 290.\**

den, meines Wissens gar nicht speciell publicirt worden oder doch gewiss nicht in deutsche Zeitschriften übergegangen sind, so schien mir eine Wiederholung der Versuche in verschiedener Weise, solche Doppelanhydride zu erzeugen, um so mehr von Wichtigkeit, als, wenn sich die Richtigkeit dieser Behauptung nicht bestätigte, sich zum Beispiel Verbindungen würden erzeugen lassen können, in denen das Radical der Oxalsäure mit dem der Essigsäure vereinigt wäre. Solche Verbindungen sind aber gewiss die Weinsäure, Aefelsäure, Citronensäure etc., welche sich durch Erhitzung mit Kalihydrat in Essigsäure und Oxalsäure zerlegen lassen. Es wäre dann zu hoffen, daß es gelingen möchte, eine dieser Säuren oder eins ihrer Derivate künstlich zu erzeugen.

Diesem Gedankengange nachgehend habe ich Versuche angestellt, Doppelanhydride der Oxalsäure und Bernsteinsäure einerseits und der Essigsäure andererseits zu erzeugen, bin jedoch ebenso wie Gerhardt und Chiozza zu einem negativen Resultate gekommen. Dessen ungeachtet will ich die angestellten Versuche in Kürze beschreiben, weil sie einige interessante Nebenresultate geliefert haben.

Zunächst wollte ich die Chlorverbindung des Acetyls auf ein oxalsaures Salz einwirken lassen, welches mit Sicherheit wasserfrei erhalten werden könnte. Ich wählte dazu das neutrale oxalsaure Kali, das nach Graham bekanntlich mit zwei Atomen Wasser krystallisirt und dieses Wasser bei 160° C. leicht und schnell abgibt. Es wurde durch Neutralisation des käuflichen sauren oxalsauren Kalis mit kohlen-saurem Kali und mehrmaliges Umkrystallisiren dargestellt. Um mich selbst von dem Verhalten des Salzes in der Wärme zu überzeugen, habe ich es einigen analytischen Versuchen unterworfen.

I. 0,7714 Grm. des lufttrocknen krystallisirten Salzes wurden bei 100 — 110° C. längere Zeit erhitzt. Das Gewicht des Salzes betrug nur noch 0,7027 Grm. Dieser Rückstand nahm in einem Luftbade, dessen Temperatur 160 — 170° C. betrug, noch ferner ab. Es blieben end-

lich 0,6936 Grm. zurück, die beim Glühen 0,5759 Grm. kohlen-sauren Kalis lieferten.

II. 0,9453 Grm. des krystallisirten Salzes verloren bei 160—180° C. 0,0985 Grm. an Gewicht und beim Glühen hinterblieben 0,7037 Grm. kohlen-saures Kali.

III. 1,2326 Grm. des gepulverten und zwischen Fließ-papier 24 Stunden der Einwirkung der Luft ausgesetzten Salzes verloren bei 100—110° C. 0,1207 Grm. Wasser und bei 160—180° C. änderte sich das Gewicht des Rückstan-des nicht mehr. Beim Glühen blieb 0,9248 Grm. kohlen-sauren Kalis zurück.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung des analysirten neutralen oxals-auren Kalis:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Oxalsäure	39,01	38,82	39,05	39,06
Kali	50,90	50,76	51,16	51,17
Wasser	10,09	10,42	9,79	9,77
	100.	100.	100.	100.

Diese Analysen lehren nicht nur, daß das dargestellte Salz chemisch rein war, sondern daß es auch in der That bei 160° C. leicht und schnell wasserfrei erhalten werden kann, da es im fein gepulverten Zustande selbst schon bei 110° C. alles Wasser abgibt. Diefß widerspricht der Angabe von Graham sowohl, wonach das Salz bei 100° nicht vollkommen vom Wasser befreit werden kann, so wie dem Versuche von Rammelsberg <sup>1)</sup>, bei welcher das Salz bei einer Temperatur von 130° C. nicht mehr als 6,93 Proc. Wasser abgab. Beide Chemiker haben unmittelbar die Krystalle zu ihren Versuchen verwendet, und daß diese bei niederer Temperatur schwer alles Wasser abgeben, lehren auch meine Versuche. Sie beweisen aber andererseits, daß das Pulver des neutralen oxals-auren Kalis selbst bei 100—110° C. vollkommen entwässert werden kann.

Außer dem Kalisalze wendete ich auch das Bleioxydsalz

1) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 28.\*



der Oxalsäure an, welches sich gegen Acetylchlorid ebenso verhielt, wie das Kalisalz.

Diese organische Chlorverbindung erhielt ich nach der bekannten Methode durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf wasserfreies essigsaures Natron. Die bei 50 bis 60° C. destillirende Flüssigkeit wurde nochmals mit etwas wasserfreiem essigsauren Natron der Destillation unterworfen, und das bei der angegebenen Temperatur Destillirende wieder für sich aufgefangen.

Als dieses Chloracetyl auf die oxalsäuren Salze gegossen wurde, entwickelte sich eine reichliche Menge eines Gemisches von Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde bei gelinder Hitze destillirt, und ein Destillat gewonnen, welches aus wasserfreier Essigsäure bestand. In den Fällen, wo ein Ueberschuss von Chloracetyl angewendet worden war, enthielt das Destillat eine reichliche Menge davon, und in der rückständigen Masse konnte weder Oxalsäure noch eine andere organische Substanz entdeckt werden.

Vermuthend, dass die Bildung einer die Radicale der Essigsäure und Oxalsäure enthaltenden Doppelverbindung daran gescheitert sey, dass das Radical der letzteren bekanntlich sehr leicht zersetzt wird, so wählte ich an Stelle der Oxalsäure zu den ferneren Versuchen die Bernsteinsäure, und zwar das so leicht rein darstellbare und schon durch Erhitzen bis 100° C. so leicht vollkommen trocken und wasserfrei zu erhaltende Barytsalz derselben.

Bei einem Versuche wurden 10 Grm. scharf getrockneten bernsteinsäuren Baryts mit überschüssigem Chloracetyl vermischt, wobei eine schwache Erhitzung stattfand. Das überschüssige Chloracetyl wurde im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit absolutem Aether extrahirt.

Von der ätherischen Lösung wurde der Aether theilweise abdestillirt. Beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit setzten sich ziemlich grofse farblose Krystalle ab, die als wasserfreie Bernsteinsäure erkannt wurden, wie so-

wohl aus ihren Eigenschaften, als aus der Analyse derselben hervorging, die folgende Resultate geliefert hat.

0,2571 Grm. Substanz gaben 0,4503 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser, entsprechend 0,12281 Grm. oder 47,77 Proc. und 0,0102 Grm. H oder 3,97 Proc.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	47,77	48,00	8 C
Wasserstoff	3,97	4,00	4 H
Sauerstoff	48,26	48,00	6 O
	100.	100.	

Als die Flüssigkeit, von der diese Krystalle getrennt worden waren, noch ferner im Wasserbade erhitzt wurde, so blieb endlich eine Flüssigkeit, aus der bei 130—140° Essigsäureanhydrid abdestillirte, das an seinen Eigenschaften leicht erkannt werden konnte, namentlich an der, daß es in Wasser getropft, sich nicht sofort mit demselben mischte, sondern sich erst nach einigem Schütteln damit zu Essigsäurehydrat verband. Bei 180° destillirte dann wasserfreie Bernsteinsäure ab. In der Retorte blieb ein geringer Rückstand, der sich beim stärkern Erhitzen zuerst bräunte, dann schwärzte. In diesem Rückstande fand sich etwas Baryt.

Der Rückstand, welcher in dem absoluten Aether unlöslich war, gab an absoluten Alkohol noch eine kleine Menge Substanz ab, die beim Verdunsten sich als ein Gemisch auswies. Es blieb nämlich eine weißse krystallinische Masse zurück, die aus nadelförmigen Krystallchen und einer syrupartigen Substanz bestand. Diese Masse löste sich in Aether fast ganz auf.

Was endlich in Alkohol unlöslich war, löste sich in Wasser mit Zurücklassung einer kleinen Menge unveränderten bernsteinsäuren Baryts auf. In der Lösung war hauptsächlich Chlorbaryum enthalten.

Bei dem zweiten Versuche wurden 13,5 Grm. bernsteinsäuren Baryts mit 9 Grm. Chloracetyl, das vorher mit absolutem Aether gemischt war, mehrere Stunden mit der Vorsicht gekocht, daß die entwickelten Dämpfe sich wieder verdichten und in die Mischung zurückfließen mußten.

Die Aetherlösung wurde nun filtrirt. Sie setzte wieder ziemlich große Krystalle von wasserfreier Bernsteinsäure ab, und verhielt sich bei fernerer Destillation ganz wie die entsprechende Lösung bei dem vorigen Versuch sich verhalten hatte. Auch die Alkohollösung dessen, was in Aether nicht löslich war, verhielt sich ganz, wie oben beschrieben und eben so auch die in Alkohol nicht lösliche Substanz.

Bei diesen Versuchen war nur das auffallend, daß beim Verdunsten der Alkohollösung neben Krystallen eine syrupartige Masse zurückblieb, deren Natur zu ermitteln von Interesse seyn konnte. Im Uebrigen weisen sie nach, daß unter diesen Umständen wirklich kein Bernstein-Essigsäureanhydrid entsteht.

Ehe ich jedoch dazu schritt, jenen Syrup näher zu untersuchen, studirte ich die Einwirkung des Chlorsuccinyls auf geschmolzenes essigsäures Natron.

Das Chlorsuccinyl wurde nach der von Gerhardt <sup>1)</sup> angegebenen Methode gewonnen. Beim Uebereinanderschütten von 125 Grm. Phosphorsuperchlorid und 35,5 Grm. Bernsteinsäurehydrat fand in der Kälte keine merkliche Einwirkung statt, weil die Körper nicht in der Retorte, in der die Operation geschah, gemischt werden konnten. Als aber gelinde Wärme angewendet wurde, so begann die Einwirkung, Chlorwasserstoff entwickelte sich und diese Gasentwicklung steigerte sich nun in dem Maasse, als die Mischung flüssiger wurde, von selbst. Die Wärmequelle wurde deshalb entfernt. Die flüssige Masse wurde nun der Destillation unterworfen. Zuerst ging Phosphoroxychlorid über. Als die Temperatur 190° geworden war, wurde die Vorlage gewechselt und nun das reine Succinylchlorid aufgefangen.

Das so dargestellte Succinylchlorid besaß vollkommen die Eigenschaften, welche ihm von Gerhardt und Chiozza zugeschrieben werden. Nur eine von diesen nicht erwähnte Eigenschaft kann ich hinzufügen. Bei einer Temperatur von etwa 0° oder etwas darunter gesteht es nämlich all-

1) Arch. der Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 293.

mählich zu schönen tafelförmigen Krystallen, die bei gelinder Wärme wieder flüssig werden. Schwieriger ist es Succinylchlorid, welches in Glasgefäßen eingeschmolzt ist, durch Kälte zum Krystallisiren zu bringen. Am besten kann man sich dann davon, daß es bei  $0^{\circ}$  fest wird, dadurch überzeugen, daß man es zuerst in dem zugeschmolzenen Glase auf  $0^{\circ}$  oder etwas darunter abkühlt, und dieses nun öffnet, und mit einem Glasstabe die Flüssigkeit berührt. Sie wird dann fest, schießt aber meist nicht in so schönen Krystallen an, als wenn man sie in lose verstopften Gefäßen der Abkühlung aussetzt. Die Form der Krystalle näher zu untersuchen war nicht möglich, theils weil sie bei geringer Temperaturerhöhung flüssig, theils durch Feuchtigkeit zerstört werden.

Wird trocknes essigsaures Natron in einer Retorte mit Succinylchlorid übergossen, so tritt heftige Erhitzung ein, die sich bis zur Bräunung der Masse steigert und Bildung von Dämpfen veranlaßt. Nachdem die Mischung, die in dieser Weise aus 50 Grm. essigsauren Natrons und 24 Grm. Succinylchlorid hergestellt worden war, 18 Stunden gestanden hatte, destillirte ich sie in einem Luftbade bei einer Temperatur von 145 bis  $155^{\circ}$  C. ab, indem ich für möglichsten Abschluß der Luft sorgte. Das ziemlich reichliche Destillat war farblos, bestand aber nicht aus Essigsäureanhydrid, denn es mischte sich sofort mit Wasser. Dabei aber verbreitete sich ein eigenthümlicher stark reizender Geruch. Deshalb sättigte ich das Destillat mit Barytwasser und dampfte die Lösung zur Krystallisation ein. Proben von drei hinter einander erhaltenen Portionen der Krystalle des gebildeten Barytsalzes wurden zur Bestimmung des Barytgehaltes verwendet. Die Resultate dieser Bestimmungen sind folgende:

*Erste Krystallisation.* 0,4133 Grm. des bei 130 bis  $140^{\circ}$  C. getrockneten Salzes liefert 0,3176 Grm. kohlen-sauren Baryt.

*Zweite Krystallisation.* 0,4706 Grm. gaben 0,3622 Grm. kohlen-saure Baryterde.

*Dritte Krystallisation.* 0,4437 Grm. gaben 0,3386 Grm. kohlensauen Baryt.

Hieraus ergibt sich folgende Zusammensetzung des Salzes:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Säure	40,32	40,22	40,73	40,00	$C^4 H^3 O^3$
Baryterde	59,68	59,78	59,27	60,00	Ba O
	100.	100.	100.		

Man sieht hieraus, daß die verschiedenen Krystallisationen sämmtlich fast genau so viel Baryt enthalten wie der essigsauere Baryt. Allen schien nur eine Spur einer fremden Substanz beigemischt zu seyn, die der Barytgehalt etwas verminderte. In der That rochen Proben der Salze, als sie mit Schwefelsäure gemischt wurden, durchaus wie Essigsäure. Auch gaben Lösungen derselben mit Eisenchlorid die bekannte rothe Färbung des essigsauren Eisenoxys. Bernsteinsäure konnte in diesem Destillate nicht aufgefunden werden.

Diese Bildung von Essigsäurehydrat beweist, daß die Zersetzung des essigsauren Natrons durch Succinylchlorid die Zersetzung des Succinyls zur Folge gehabt hat. Demgemäß gelang es mir nicht, wesentliche Mengen Bernsteinsäure aus der Masse zu gewinnen. Der Rückstand in der Retorte färbte Alkohol braun. Beim Erkalten der kochenden Lösung setzte sich eine äußerst kleine Menge fester Substanz ab, die unterm Mikroskop betrachtet aus kleinen Kügelchen bestehend erschien, und bei Schwefelsäurezusatz den Geruch nach Essigsäure verbreitete, übrigens in Wasser leicht löslich war.

Beim Verdunsten der Alkoholauflösung blieb ein dunkel gefärbtes mit Chlornatrium gemischtes essigsaures Natron zurück, aus dem eine andere Substanz abzuscheiden nicht gelang.

Wasser löste aus dem Rückstand noch Chlornatrium und etwas essigsaures Natron auf. Die Lösung war ebenfalls braun. Darin eine andere wohl charakterisirte Substanz, als die angegebenen, zu entdecken, gelang ebenfalls nicht.

Endlich blieb ein ziemlich bedeutender Rückstand von braunschwarzer Farbe, der sich in Wasser nicht löste, wohl aber, wenn auch nur zum Theil in Ammoniakflüssigkeit. Die Lösung war braunschwarz, und wurde durch Salzsäure in braunen Flocken gefällt. Es ist mir nicht gelungen, aus diesem Rückstande einen gut charakterisirten Stoff im reinen Zustande darzustellen.

Nach den bei diesem Versuche gemachten Erfahrungen mußte ich bei der Zersetzung des Succinylchlorids durch ein essigsäures Salz zu starke Erhitzung zu vermeiden suchen. Diefes geschah dadurch, dafs ich letzteres vor Zusatz des ersteren mit absolutem Aether mischte. An Stelle des Natriumsalzes wählte ich nun das Bleisalz, weil die Abscheidung der Basis von einer etwa gebildeten organischen Säure dadurch erleichtert wird. Es war freilich schwieriger und Zeit raubender, dieses Salz wasserfrei zu erhalten. Es geschah durch Erhitzen desselben im gepulverten Zustande bei einer anfangs ziemlich niedrigen, zuletzt bis zu  $180^{\circ}$  C. gesteigerten Temperatur, während ein anhaltender Strom trockener und von Kohlensäure freier Luft darüber geleitet wurde. Als die abströmende Luft beim Abkühlen kein Wasser mehr absetzte, wurde der Kolben, in dem das Trocknen geschehen war, gut verschlossen der Erkaltung überlassen. Er war vorher gewogen worden. Durch Wägung desselben mit dem Inhalte wurde die Menge des essigsauren Bleioxyds ermittelt. Es wog 68 Grm.

Nachdem es nun mit absolutem Aether übergossen worden war, fügte ich 29 Grm. Succinylchlorid hinzu und liefs die Mischung unter häufigem Umschütteln wohl verschlossen mehrere Tage stehn. Um dann die Einwirkung zu vollenden, destillirte ich den Aether ab. Der Aether enthielt etwas Essigsäure, die beim Verdunsten des ersteren an der Luft zurückblieb. Wahrscheinlich war sie als Anhydrid in kleinen Mengen mit dem Aether überdestillirt.

Der Rückstand im Kolben wurde nun mehrmals mit vollkommen absolutem Aether ausgekocht. Das Filtrat setzte beim Erkalten Krystalle ab, die aus Bernsteinsäureanhydrid

bestanden. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade zum Theil abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit schied aber beim Erkalten keine Krystalle mehr aus. Deshalb wurde nun im Sandbade destillirt, bis die Dämpfe eine Temperatur von 138 bis 139° C. besaßen. In die nun gewechselte Vorlage ging Essigsäureanhydrid über, die an allen ihren Eigenschaften erkannt wurde. Allmählich steigerte sich der Kochpunkt bis 160° unter Bräunung des Rückstandes. Derselbe war zu gering, um näher untersucht werden zu können. Aether fällte daraus eine feste, braune, in der Hitze schmelzende Substanz, die wahrscheinlich hauptsächlich aus Bernsteinsäureanhydrid bestand. Durch Kochen mit Salpetersäure konnte daraus in der That etwas Bernsteinsäure erzeugt werden.

Die Menge der aus der ätherischen Lösung gewonnenen Essigsäureanhydrids war verhältnißmäßig bedeutend, da jedoch das Bernsteinsäureanhydrid in absolutem Aether selbst beim Kochen desselben nur sehr wenig löslich ist, so mußte dieses noch in dem Rückstande seyn, der in Aether sich nicht hatte lösen lassen.

Diesen Rückstand kochte ich deshalb mit absolutem Alkohol aus, und verdampfte die filtrirte Lösung im Wasserbade. Was nun in Alkohol ungelöst blieb, bestand zu meist aus Clorblei. Es enthielt aber noch etwas einer organischen Substanz. Denn beim Erhitzen im Rohr schwärzte es sich, und dieß geschah auch noch, als es mit Wasser ausgekocht, also das essigsaure Bleioxyd abgeschieden worden war. Es mußte also noch etwas bernsteinsaures Bleioxyd zugegen seyn. In der That liefs sich in der durch Zersetzung des in Wasser vertheilten Rückstandes mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen filtrirten Flüssigkeit Bernsteinsäure nachweisen. Aus der durch Verdunsten erhaltenen und von dem größten Theil der Salzsäure befreiten Säure wurde ein Barytsalz dargestellt, welches 60,19 Proc. Baryt enthielt. Im bernsteinsauren Baryt sind 60,47 Proc. Baryterde.

Der Rückstand, welcher beim Verdunsten der Alkohol-lösung blieb, entwickelte im Wasserbade die Respirations-

organe stark reizende Dämpfe, gerade wie Bernsteinsäure. Allein er war nicht fest, sondern syrupartig, konnte daher nicht aus Bernsteinsäure bestehen. Allerdings enthält er einige kleine Krystallchen und diese bestanden in der That aus Bernsteinsäurehydrat. Essigsäure war auch nicht mehr darin enthalten. Denn die Flüssigkeit roch weder beim Verdampfen nach dieser Säure, noch auch als sie vollkommen eingedickt und wieder erkaltet war, also Bernsteinsäure nicht mehr verdunsten konnte, die den Geruch der Essigsäure hätte verdecken können.

Sowohl bei der Zersetzung eines bernsteinsauren Salzes durch Acetylchlorid als bei der eines essigsäuren Salzes durch Succinylchlorid bildet sich also Essigsäure und Bernsteinsäureanhydrid. Wird die Masse, welche zurückbleibt, wenn aus den Producten dieser Einwirkungen alles durch Aether Lösliche extrahirt worden ist, mit absolutem Alkohol ausgekocht, so muß dieser namentlich das Bernsteinsäureanhydrid aufnehmen. Verdampft man aber den absoluten Alkohol, so bleibt in beiden Fällen nicht Bernsteinsäureanhydrid, sondern eine syrupartige in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse zurück, in der nur eine geringe Menge fester, aus Bernsteinsäure bestehender Substanz enthalten ist.

Da das Essigsäureanhydrid in reichlicher Menge erzeugt worden war, so konnte ich nicht meinen, daß die syrupartige Substanz die Bestandtheile der Essigsäure aufgenommen habe. Ich vermuthete daher, daß sie ein Product der Einwirkung des Bernsteinsäureanhydrids auf absoluten Alkohol seyn möchte. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt. Bei dieser Einwirkung konnte man die Bildung des Bernsteinsäureäthers, so wie einer Aetherbersteinsäure, die bis jetzt noch nicht bekannt war, vermuthen. Es hat sich herausgestellt, daß gleichzeitig beide Körper entstehen.

Zuerst will ich der Methode Erwähnung thun, durch welche ich mich überzeigte, daß in dem Verdampfungsrückstand der eben erwähnten alkoholischen Lösung Aetherbersteinsäure enthalten war, da er sich leicht ohne Rückstand in



Wasser löste, so war natürlich kein Bernsteinsäureäther darin.

Die syrupartige Masse löste ich in der Kälte in wenig Wasser auf. Dabei blieb eine äußerst kleine Menge einer pulverigen Substanz zurück, die auch in kochendem Wasser nicht löslich war, darin aber zu einer beim Erkalten erstarrenden dickflüssigen Masse zusammensinterte. Die Menge derselben war viel zu gering, um weitere Versuche zu erlauben.

Die wässrige Lösung wurde nun mit Barytwasser schwach übersättigt, sofort Kohlensäure hindurchgeleitet, der aus kohlensaurem und bernsteinsaurem Baryt bestehende Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade verdunstet. Als der Rückstand mit absolutem Alkohol gekocht wurde, löste sich eine erhebliche Menge eines Barytsalzes darin auf. Beim Erkalten krystallisirte aus der heißen Lösung nichts heraus. Deshalb wurde die Lösung wieder verdunstet, die sauer gewordene Masse nochmals mit Barytwasser neutralisirt, wieder verdunstet und nun mit nur wenig Alkohol ausgekocht. Die kochend heiß filtrirte Lösung setzte beim Erkalten kleine Krystallchen ab, die unter dem Mikroskop als zarte rhombische Tafelchen oder Blättchen erschienen. Durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Flüssigkeit trübte sie sich und setzte nach längerem Stehen noch wesentliche Mengen der Krystalle ab. Sie enthielt noch eine kleine Menge Chlorbaryum. Darum krystallisirte ich sie noch einmal dadurch um, daß ich sie mit kaltem, absoluten Alkohol extrahirte, die Lösung mit dem gleichen Volum Aether mischte und bald filtrirte. Durch ferneren Zusatz von Aether bis zur Trübung schied sich dann das Salz aus, das nun rein war und der Analyse unterworfen wurde.

0,2601 Grm. desselben lieferten 0,2933 Grm. Kohlensäure, 0,0982 Grm. Wasser und 0,1204 Grm. kohlensaure Baryterde. Diefs entspricht 0,08733 Grm. oder 33,58 Proc. Kohlenstoff, 0,01091 Grm. oder 4,19 Proc. Wasserstoff und 0,0935 Grm. oder 35,95 Proc. Baryterde.

	gefunden	berechnet.	
Kohlenstoff	33,58	33,72	12 C
Wasserstoff	4,20	4,22	9 H
Sauerstoff	26,27	26,23	7 C
Baryterde	35,95	35,83	1 Ba O
	100.	100.	

Da sich die Vermuthung bestätigt hatte, jene syrupartige Säure, welche bei der alkoholischen Lösung des in Aether nicht löslichen Theils der Producte der Einwirkung von Succinylchlorid auf essigsaures Bleioxyd zurückblieb, sey Aetherbernsteinsäure, so versuchte ich sie aus Bernstein-säureanhydrid darzustellen. Da es nicht darauf ankam, zu diesem Ende dieses Anhydrid im chemisch reinen Zustand darzustellen, so wendete ich die einfachste Methode an, es zu gewinnen, nämlich die der Destillation. Ich verfuhr aber nicht so, wie in den Lehrbüchern der Chemie vorge-schrieben ist, wonach die Bernsteinsäure sehr häufig destil-lirt und das jedesmal mit übergegangene Wasser durch Fließ-papier aufgesogen werden soll, sondern ich brachte sie in eine geräumige Retorte und erhitzte sie zwar bis zum Sie-den, indessen doch nur so stark, daß die Bernsteinsäure-dämpfe noch innerhalb der Retorte verdichtet werden muß-ten. Tropfen für Tropfen ging das Wasser in die Vorlage über allerdings zugleich mit etwas Bernsteinsäure, allein die Menge der überdestillirenden Säure war doch nur sehr ge-ring. Als sich nahezu so viel Wasser, als das Bernstein-säurehydrat herzugeben im Stande war, angesammelt hatte, wurde eine andere Vorlage vorgelegt und nun durch Erhö-hung der Temperatur das Bernsteinsäureanhydrid übergetrie-ben. Bei meinen Versuchen war, da offenbar die benutzte Bernsteinsäure nicht ganz rein war, das erhaltene Anhydrid etwas gelb gefärbt. Als es nach dem Erstarren mit kaltem absoluten Alkohol angerieben wurde, löste sich der gelbe Körper sofort auf, und das Anhydrid blieb zumeist ungelöst. Ich wusch es daher mit absolutem Alkohol aus, und brachte es in einen Kolben, in dem es, mit etwa dem Vierfachen an absolutem Alkohol übergossen, längere Zeit der Hitze

des Wasserbades ausgesetzt wurde. Zuletzt wurde die klare wasserhelle Flüssigkeit im Wasserbade eingedunstet.

Der Rückstand bestand aus einer syrupartigen Masse, die durch feste Substanz weißlich getrübt erschien. Sie roch in der Wärme stark nach Bernsteinsäureäther und löste sich nicht ganz in Wasser. Dieses liefs vielmehr einen öligen Körper ungelöst, der sich unter der wässerigen Lösung ansammelte. Dieses Oel hielt ich für Bernsteinsäureäther. Um mich davon zu überzeugen, wusch ich es anhaltend mit Wasser, trocknete es unter der Luftpumpe, destillirte und analysirte es. Ein zweites Mal habe ich es, ohne es vorher destillirt zu haben, der Analyse unterworfen. Beide Analysen geben den Beweis, dafs dieser Körper Bernsteinsäureäther war.

I. 0,2563 Grm. der destillirten Substanz lieferten 0,516 Grm. Kohlensäure und 0,1856 Grm. Wasser, entsprechend 0,14073 Grm. oder 54,90 Proc. Kohlenstoff und 0,02062 Grm. oder 8,05 Proc. Wasserstoff.

II. 0,3280 Grm. des nicht destillirten Aethers gaben 0,6642 Grm. Kohlensäure und 0,2401 Grm. Wasser, entsprechend 0,18115 Grm. oder 55,23 Proc. Kohlenstoff und 0,02676 Grm. oder 8,16 Grm. Wasserstoff.

	gefunden		berechnet.	
	I.	II		
Kohlenstoff	54,91	55,23	55,17	16 C
Wasserstoff	8,05	8,16	8,05	14 H
Sauerstoff	37,04	36,61	36,78	8 O
	100.	100.	100.	

Da hiernach bei der Einwirkung des Bernsteinsäureanhydrids auf absoluten Alkohol eine reichliche Menge Bernsteinsäureäther gebildet wird, so ist es vorthailhaft, bei Darstellung der Verbindungen der Aetherbernsteinsäure das Bernsteinsäureanhydrid in einem Kolben mit absolutem Alkohol im Wasserbade zu digeriren und zwar so lange bis, ungeachtet eines mit einem Kork aufgesetzten langen Rohrs, in welchem sich der sich verflüchtigende Bernsteinsäureäther wieder verdichten kann, der gröfste Theil des Alkohols ver-

dunstet ist. Den Rückstand schüttelt man nun mit Wasser, scheidet den in Wasser nicht gelösten Bernsteinsäureäther ab, und übersättigt die wässerige Flüssigkeit in der Kälte mit Barythydrat. Gleich nach erfolgter Uebersättigung wird Kohlensäure durch dieselbe geleitet, bis die alkalische Reaction wieder verschwunden ist und nun die Flüssigkeit im Wasserbade eingedunstet. Die ziemlich trockene Masse übergießt man nun mit heissem absoluten Alkohol und extrahirt sie vollkommen damit. Die ungelöste Salzmasse, welche noch bedeutende Mengen von bernsteinsaurer Baryterde enthält, kann zur Wiedergewinnung der Bernsteinsäure benutzt werden.

Aus der alkoholischen Lösung, welche den ätherbernsteinsäuren Baryt enthält, wird der grösste Theil des Alkohols im Wasserbade abdestillirt, und der Rückstand mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Läßt man die Mischung nun möglichst kalt stehen, so setzt sich der ätherbernsteinsäure Baryt in kleinen Krystallen ab, die, sollte man fürchten, daß sie noch nicht ganz rein wären, durch nochmaliges Auflösen in möglichst wenig absoluten Alkohols, Vermischen der Lösung mit dem gleichen Volumen Aether, Abfiltriren der etwa entstandenen Trübung, und Versetzen des Filtrats mit Aether bis zur entstehenden Trübung umkrystallisirt werden können. Der so gewonnene ätherbernsteinsäure Baryt hatte mit dem bei Gelegenheit der Einwirkung des Succinylchlorids auf essigsaures Bleioxyd gewonnenen alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung gemein, wie die weiter unten zu erwähnenden Analysen darthun werden.

#### Aetherbernsteinsäurehydrat.

Aus dem ätherbernsteinsäuren Baryt habe ich versucht die Aetherbernsteinsäure im reinen Zustand darzustellen, indem ich möglichst genau aequivalente Mengen des sorgfältig getrockneten Salzes einerseits und chemisch reinen Schwefelsäurehydrats andererseits mischte. Beide Körper waren vorher in Wasser gelöst worden. Der niedergefal-

lene schwefelsaure Baryt war aber im Zustande so feiner Vertheilung, daß es nicht möglich war, ihn durch Filtration von der Flüssigkeit zu scheiden. Ich verdunstete deshalb die Mischung unter der Luftpumpe, indem ich hoffte, die in Alkohol gelöste Säure von dem schwefelsauren Baryt trennen zu können. Aber auch dieß gelang nicht. Selbst als ich die Alkohollösung der Säure mit dem gleichen Volum Aether mischte, setzte sich der schwefelsaure Baryt nicht so ab, daß die Flüssigkeit sich ganz geklärt hätte. Ich versuchte nun diese Lösung so oft immer auf das Filtrum zurückzugießen, bis das Filtrat klar wurde. Dabei verstopfte sich aber das Filtrum fast vollkommen, noch ehe die Flüssigkeit klar durchfloß. Der Aether verdunstete dabei natürlich und endlich auch der größte Theil des Alkohols. Ich setzte deshalb von Neuem Wasser hinzu und nun liefs sich die wässerige Lösung, wenn auch langsam klar filtriren. Das Filtrat wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Dabei blieb eine vollkommen farblose, syrupartige Flüssigkeit, die ich, ehe sie von der letzten Spur Wasser befreit war, zunächst prüfte, ob nicht einer der Stoffe, durch deren Wechselwirkung sie erzeugt worden war, im Ueberschuß vorhanden sey. Es fand sich, daß in der That noch etwas des Barytsalzes der Aetherbernsteinsäure zugegen war, welches dadurch entfernt wurde, daß zu der syrupartigen Flüssigkeit Aether hinzugesetzt wurde. Die Flüssigkeit trübte sich dadurch, und als sie abfiltrirt wurde, blieb auf dem Filtrum der ätherbernsteinsäure Baryt zurück. Das Filtrat liefs ich nun zuerst freiwillig verdunsten, später wurde es unter der Luftpumpe über Schwefelsäure vollkommen von aller Feuchtigkeit befreit. Am schnellsten kann man hiernach die Aetherbernsteinsäure gewinnen, wenn man das Barytsalz derselben in Wasser löst, die Lösung mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß nicht die ganze Menge des Baryts in schwefelsauren Baryt verwandelt wird, die Mischung, ohne sie zu filtriren unter der Luftpumpe verdunstet und den Rückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung der Säure kann

von dem schwefelsauren Baryt nun gut abfiltrirt werden, weil dieser durch den gefällten ätherschwefelsauren Baryt eingehüllt wird. Er läuft nicht mehr durch das Filtrum. Durch Verdunsten des Filtrats in der angegebenen Weise erhält man dann die Aetherbernsteinsäure.

Die Eigenschaften der Aetherbernsteinsäure sind folgende: Sie ist eine farblose, im reinen Zustande auch geruchlose Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups, die sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniß auflöst. Erhitzt man sie an der Luft, so entzünden sich ihre Dämpfe und verbrennen mit wenig oder nicht leuchtender Flamme. Ich vermuthete, daß sie sich, wenn man sie in einem Destillationsapparate erhitzte, in Bernsteinsäurehydrat und Bernsteinsäureäther zerlegen würde. Diefs ist aber nicht der Fall. Vielmehr ist sie ohne Zersetzung destillirbar. Das Destillat besitzt weder den Geruch nach Bernsteinsäureäther, noch wird es durch Wasser getrübt. Vielmehr löst es sich vollkommen leicht in jedem Verhältniß im Wasser. Ich habe übrigens daraus durch Neutralisation mit Barythydrat, Abdampfen der Lösung im Wasserbade, und Fällern der alkoholischen Lösung des Rückstandes mit Aether wieder ätherbernsteinsäuren Baryt darstellen können. In Folge dieser Beobachtung versuchte ich durch Destillation einer Mischung gleicher Aequivalente Bernsteinsäurehydrat und Bernsteinsäureäther die Aetherbernsteinsäure darzustellen. In der Hitze löst sich die Säure im Aether auf, allein selbst nach anhaltendem Erhitzen scheidet sie sich beim Erkalten daraus wieder in fester Form aus. Es gelingt daher auf diese Weise nicht Aetherbernsteinsäure darzustellen. Destillirt man jene Mischung, so geht zuerst der Aether mit etwas Wasser, zuletzt das Anhydrid der Bernsteinsäure über.

Von den Metallderivaten der Aetherbernsteinsäure habe ich die Folgenden dargestellt und näher untersucht.

#### Aetherbernsteinsäures Natrium.

Dieses Salz kann entweder durch Vermischen einer Lösung von ätherbernsteinsäurem Baryt mit etwas überschüs-

sigem schwefelsauren Natron, Eindampfen der Lösung, Extrahiren des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Aether, oder auch unmittelbar aus dem Producte der Einwirkung des Bernsteinsäureanhydrids auf absoluten Alkohol erhalten werden. Ich habe es nach letzterer Methode in größerer Menge dargestellt. Man kocht die Alkohollösung des Anhydrids, die außer Bernsteinsäurehydrat Aetherbernsteinsäure und Bernsteinsäureäther enthielt mit frisch geglühtem kohlen-sauren Natron, bis ein mit Wasser gemischter Tropfen der filtrirten Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Man läßt nun erkalten, vermischt mit einem gleichen Volum Aether und filtrirt die Mischung, nachdem sie mehrere Stunden gestanden hat. Der ungelöste Rückstand enthält noch bernsteinsaures Natron. Dann setzt man zu dem Filtrat so viel Aether, daß sich eine beginnende Trübung zeigt. Läßt man die Mischung nun ruhig stehen, so setzen sich sehr zarte nadelförmige Krystalle ab, die aber oft eine bedeutende Länge erreichen. Diese Krystalle sind das reine ätherbernsteinsäure Natron. Nach einigen Angaben über die Löslichkeit des bernsteinsauren Natrons in einigen Lehrbüchern z. B. in Gerhardt's Lehrbuch d. org. Chem. (Bd. 2, S. 522) sollte man meinen, das ätherbernsteinsäure Salz könne nach dieser Darstellungsweise nicht frei von bernsteinsaurem Natron gewonnen werden, da danach auch dieses in Alkohol leicht löslich seyn soll. Diefes ist aber ein Irrthum, wahrscheinlich dadurch entstanden, daß Doepping<sup>1)</sup> in seiner „Untersuchung einiger bernsteinsaurer Salze“ sagt, es sey in wässrigem Weingeist leicht löslich. Es kann vielmehr durch Alkohol aus seiner concentrirten wässrigen Lösung gefällt werden, wie ich<sup>2)</sup> schon bei einer früheren Gelegenheit angegeben habe, und ist in absolutem Alkohol unlöslich.

Aus der ätherischen Flüssigkeit, welche die nadelförmigen Krystalle abgesetzt hat, kann durch Zusatz von noch mehr Aether noch etwas des Salzes gewonnen werden.

1) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 47, S. 261\*.

2) Jenai'sche Annalen Bd. 1, S. 187\*.

Das ätherbernsteinsaure Natron bildet äußerst feine naddelförmige Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, sich aber in Aether nicht lösen. Läßt man die wässrige Lösung an der Luft stehen, so verdunstet das Wasser allmählich und wenn die Luft nicht zu feucht ist, so scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen aus. In sehr feuchter Luft zerfließt es aber. Erhitzt man es gelinde, so entwickelt sich der Geruch nach Bernsteinsäureäther. Beim stärkeren Erhitzen entzünden sich die entwickelten Dämpfe und brennen mit leuchtender Flamme. Erhitzt man das Salz sehr gelinde in einem Destillationsapparate, so sammeln sich die Dämpfe in Form farbloser öliger Tropfen, die vollkommen den Geruch und die Eigenschaften des Bernsteinsäureäthers besitzen. Das Salz zerlegt sich also durch Hitze in neutrales bernsteinsaures Natron und Bernsteinsäureäther.

Alkoholische und wässrige Lösungen des ätherbernsteinsäuren Natrons werden durch eben solche Lösungen von essigsaurem Kupfer-, Blei-, Zinkoxyd und Talkerde nicht gefällt. Dagegen wird die concentrirte wässrige Lösung durch eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd weiß gefällt. Der Niederschlag ist amorph.

Die Analysen dieses Salzes lieferten folgende Resultate:

I. 0,262 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterließen beim Glühen 0,0830 Grm. kohlen-saures Natron entsprechend 0,04866 Grm. oder 18,57 Proc. Natron.

II. 0,3026 Grm. gaben 0,0953 Grm. kohlen-saures oder 0,05588 Grm., d. h. 18,47 Proc. Natron.

III. Aus 0,3136 Grm. erhielt ich 0,0992 Grm. kohlen-saures, d. h. 0,05816 Grm. oder 18,55 Proc. Natron.

IV. 0,2304 Grm. lieferten 0,3308 Grm. Kohlensäure, 0,1116 Grm. Wasser und 0,0727 Grm. kohlen-saures Natron, entsprechend 0,09842 Grm. oder 42,72 Proc. Kohlenstoff, 0,0124 Grm. oder 5,38 Proc. Wasserstoff und 0,04262 Grm. oder 18,50 Proc. Natron.

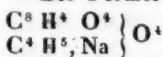
V. Endlich 0,2387 Grm. lieferten 0,3410 Grm. Kohlensäure, 0,1179 Grm. Wasser und 0,0753 Grm. kohlen-saures



Natron. Diefs entspricht 0,1015 Grm. oder 42,53 Proc. Kohlenstoff, 0,0131 Grm. oder 5,49 Proc. Wasserstoff und 0,0415 Grm. oder 18,50 Proc. Natron.

	I.	II.	III.	IV.	V.	berechnet.
Kohlenstoff	—	—	—	42,72	42,53	42,81 12 C
Wasserstoff	—	—	—	5,38	5,49	5,35 9 H
Sauerstoff	—	—	—	33,40	33,48	33,29 7 O
Natron	18,57	18,47	18,56	18,50	18,50	18,55 1 Na O
				100	100	100

Die Formel des ätherbernsteinsauren Natrons ist also:



#### Aetherbernsteinsaures Kali.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Weise wie das Natronsalz dargestellt. Nur mußte zur Abscheidung des bernsteinsauren Kalis eine gröfsere Menge Aether (das dreifache Volum der Alkohollösung) hinzugesetzt werden. Als dann mehr Aether bis zur starken Trübung hinzugefügt wurde, setzte sich das Salz nicht in Krystallen, sondern in Form eines Syrups ab. Dieser wurde mit Aether gewaschen, und unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Dadurch wurde er fest, krystallisirte aber nicht, sondern bildete eine traubige, weifse Masse, die an der Luft äufserst schnell zerfloß. In der Wärme verhält es sich, wie das Natronsalz. In Alkohol und Wasser ist es noch leichter löslich, als dieses. Aether löst es dagegen nicht auf.

Die Analyse dieses Salzes führte zu folgender Zusammensetzung.

I. 0,3652 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes lieferten 0,1380 Grm. kohlen-saures d. h. 0,09409 Grm. Kali, 100 Theile also 25,76 Theile Kali.

II. 0,3810 Grm. gaben 0,1438 Grm. kohlen-saures, also 0,09805 Grm. Kali, d. h. 25,73 Proc.

III. 0,2235 Grm. lieferten 0,085 Grm. kohlensaures oder 0,05795 Grm. Kali also 25,93 Proc. Kali.

IV. Aus 0,2584 Grm. erhielt ich 0,0977 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,06661 Grm. oder 25,78 Proc. Kali.

V. 0,2269 Grm. endlich lieferten 0,2972 Grm. Kohlensäure, 0,0991 Grm. Wasser und 0,0863 Grm. kohlensaures Kali, enthielten also 0,08855 Grm. oder 39,033 Proc. Kohlenstoff, 0,01101 Grm. oder 4,85 Proc. Wasserstoff und 0,05884 Grm. oder 25,94 Proc. Kali.

	I.	II.	III.	IV.	V.	berechn.
Kohlenstoff	—	—	—	—	39,03	39,10
Wasserstoff	—	—	—	—	4,85	4,89
Sauerstoff	—	—	—	—	30,18	30,41
Kali	25,76	25,73	25,93	25,78	25,94	25,60
					100.	100.

Dem Kalisalz gebührt die Formel  $\left. \begin{matrix} C^6 H^4 O^4 \\ C^4 H^5, K \end{matrix} \right\} O^4$

#### Aetherbernsteinsaure Magnesia.

Dieses Salz erhält man aus dem ätherbernsteinsäuren Baryt, wenn man ihn in kaltem Wasser löst, und die Lösung mit einer kalten Lösung von etwas überschüssiger schwefelsaurer Magnesia vermischt. Man trennt den schwefelsauren Baryt durch Filtration und dampft die filtrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure ein. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volum Aether gemischt, filtrirt und von Neuem über Schwefelsäure verdunstet. Ich hatte versucht, die Alkohollösung durch Aether zu fällen, bedurfte aber einer so großen Menge dieses Körpers, um nur eine Trübung zu erzielen, daß ich es vorzog, das Magnesia-salz durch Verdunstung zu gewinnen.

Dieses Salz bleibt dabei als ein dicker Syrup zurück, der endlich in eine farblose gummiartige, feste, durchsichtige Masse übergeht. An der Luft zieht es schnell Feuch-

tigkeit an. In Wasser und Alkohol ist es sehr leicht löslich.

Bei der Analyse bot es besondere Schwierigkeiten dar. Es war äußerst schwer, es trocken zu erhalten, und bei etwas zu starker Erhitzung im Luftbade wurde es zersetzt. Beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  bis  $105^{\circ}$  C. nahm es fortdauernd an Gewicht ab. Als ich das Trocknen endlich unterbrach, zeigte sich, daß das getrocknete Salz bedeutend zu viel Magnesia enthielt, nämlich 14,66 Proc., während die Rechnung 12,74 Proc. Magnesia verlangt.

Bei einem andern Versuch, wobei die Erhitzung bei nur  $90 - 95^{\circ}$  C. geschah, war endlich das Gewicht wirklich constant geworden. Doch auch in diesem Falle hinterließ das Salz etwas zu viel Magnesia. Ich erhielt nämlich aus 0,3166 Grm. desselben 0,042 Grm. Magnesia, was 13,26 Proc. entspricht.

Wegen dieser Schwierigkeit, das Salz ohne es zu zersetzen in vollkommen trockenem Zustand überzuführen, habe ich die weitere Analyse desselben unterlassen. Doch ist wohl nicht zu zweifeln, daß es durch die Formel  $C^s H^4 O^4 \left. \begin{array}{l} C^s H^5, Mg \end{array} \right\} O^s$  ausgedrückt werden kann.

#### Aetherbernsteinsaure Baryterde.

Die Darstellungsmethode dieses Salzes ist schon weiter oben angegeben worden. Ich habe versucht, die Anwendung des Wassers bei der Sättigung der erzeugten unreinen Aetherbernsteinsäure mit Barythydrat gänzlich zu vermeiden. Als ich jedoch die Alkohollösung des Bernstein-säureanhydrids, die lange Zeit erhitzt worden war, mit geschmolzenem, und wieder gepulverten Barythydrat längere Zeit kochte, nahm die Flüssigkeit nur Spuren davon auf.

Dagegen kann man aus Bernstein-säureäther bernsteinsau- ren Baryt darstellen. Wenn man jedoch diesen Aether mit Wasser und überschüssigem Barythydrat mehrere Tage stehen läßt, so erhält man fast nur bernsteinsau- ren Baryt. Wird er aber mit der äquivalenten Menge Barythydrat und

Wasser gemischt und die Mischung im Wasserbade verdunstet, so bleibt ein Rückstand, der sich zumeist in absolutem Alkohol löst. Etwas bernsteinsaurer Baryt bleibt ungelöst. Die Alkohollösung trübt sich auf Zusatz von Aether und setzt Krystallchen des ätherbernsteinsäuren Baryts ab.

Der ätherbernsteinsäure Baryt bildet kleine mikroskopische Krystallchen, die meist als rhombische Tafeln erscheinen. Zuweilen sieht man jedoch entschieden, daß sie prismatische Form besitzen. Wahrscheinlich sind sie schiefe, rhombische Prismen. Doch sind sie zu klein, um sie mit Sicherheit als solche erkennen zu können. In Wasser sind sie leicht löslich. Verdunstet man diese Lösung im Wasserbade, so bleibt der ätherbernsteinsäure Baryt ganz oder fast ganz unzersetzt. Denn der Rückstand ist in wenig Wasser vollkommen leicht löslich. Auch in Alkohol löst sich dieses Salz, obgleich doch weit schwerer, als in Wasser. Heißer Alkohol löst kaum etwas mehr davon auf, als kalter, weshalb es nicht gelingt, wesentliche Mengen des Salzes durch Erkalten einer gesättigten kochenden Lösung desselben in absolutem Alkohol krystallisirt zu erhalten.

Die Analysen des Salzes haben zu folgenden Zahlen geführt.

I. 0,3552 Grm. desselben, das bei 100° getrocknet worden war, lieferten 0,1640 Grm. kohlen sauren Baryt, entsprechend 0,12738 Grm. Baryt, oder 35,86 Proc.

II. 0,2810 Grm. lieferten 0,1300 Grm. kohlen sauren d. h. 0,10097 Grm. Baryt oder 35,93 Proc.

III. Aus 0,3275 Grm. des Salzes erhielt ich 0,3680 Grm. Kohlensäure, 0,1225 Grm. Wasser und 0,1515 Grm. kohlen saure Baryterde, entsprechend 0,1096 Grm. Kohlenstoff, 0,01361 Grm. Wasserstoff und 0,11766 Grm. Baryt, oder in Procenten 33,47 Kohle, 4,16 Wasserstoff und 35,93 Baryt.

IV. 0,3539 Grm. endlich gaben 0,3980 Grm. Kohlen säure, 0,1328 Grm. Wasser und 0,1635 Grm. kohlen saure Baryterde. Sie enthielten also 0,1185 Grm. oder 33,48

Proc. Kohlenstoff, 0,01476 Grm. oder 4,17 Proc. Wasserstoff und 0,12699 Grm. oder 35,88 Proc. Baryterde.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser Analysen zugleich mit denen der Analyse des bei Gelegenheit der Einwirkung des Succinylchlorids auf essigsäures Bleioxyd erhaltenen ätherbernsteinsäuren Baryts nebeneinander gestellt.

	I.	II.	III.	IV.	V	berechnet	
Kohlenstoff	—	—	33,47	33,48	33,58	33,72	12 C
Wasserstoff	—	—	4,16	4,17	4,20	4,22	9 H
Sauerstoff	—	—	26,44	26,47	26,27	26,23	7 O
Baryt	35,86	35,93	35,93	35,88	35,95	35,83	1 Ba O
			100	100	100	100	

Dem ätherbernsteinsäuren Baryt gebührt demnach die Formel:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}^8 \text{H}^4 \text{O}^4 \\ \text{C}^8 \text{H}^4, \text{Ba} \end{array} \right\} \text{O}^4$ .

#### Aetherbernsteinsäure Kalkerde.

Dieses Salz wurde genau in der Weise dargestellt, wie das vorige. Allein es konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Vielmehr schied es sich in Form eines Syrups aus, als die alkoholische Lösung desselben durch Aether gefällt wurde. Dieser Niederschlag wurde mit Aether gewaschen, und dann unter der Luftpumpe vollkommen getrocknet. Dabei wurde der Syrup immer schwerflüssiger, endlich vollkommen fest, ohne daß die Substanz ihre Durchsichtigkeit verloren hätte. Sie erschien nun durchaus wie arabisches Gummi, zog an der Luft schnell Feuchtigkeit an, zerfloß aber nun langsam zu einem nur äußerst zähflüssigen Syrup. In Wasser und Alkohol ist das Kalksalz leicht löslich.

Die Analysen dieses Salzes ergaben folgende Resultate:

I. 0,2822 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterließen nach dem Glühen ein Gemisch von Kalk und kohlen-säuren Kalk, das durch kohlen-säures Ammoniak in 0,0872 Grm. kohlen-säuren Kalk überging, entsprechend 0,04893 Grm. oder 17,34 Proc. Kalk.

II. 0,2257 Grm. gaben 0,3178 Grm. Kohlensäure, 0,1071 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,0721 Grm. eines Gemischs von Kalk, kohlensauren Kalk und unverbrannter Kohle zurück, dessen Gewicht durch kohlensaures Ammoniak auf 0,0734 Grm. erhöht wurde. Beim Auflösen des kohlensauren Kalks in Salzsäure blieben endlich 0,0031 Grm. Kohle zurück. Hiernach bestanden die 0,2257 Grm. des Salzes aus 0,09809 Grm. Kohlenstoff, 0,0119 Grm. Wasserstoff und 0,03928 Grm. Kalkerde, oder in Procenten aus 43,46 Kohle, 5,27 Wasserstoff und 17,40 Kalkerde.

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	—	43,46	43,60	12 C
Wasserstoff	—	5,27	5,45	9 H
Sauerstoff	—	33,87	33,91	7 O
Kalkerde	17,34	17,40	17,04	1 Ca O
		100	100.	

Die Formel für dieses Salz ist also  $\left. \begin{matrix} \text{C}^8 \text{H}^4 \text{O}^+ \\ \text{C}^4 \text{H}^5, \text{Ca} \end{matrix} \right\} \text{O}^+.$

#### Aetherbernsteinsaures Manganoxydul.

Zur Darstellung dieses Salzes bediente ich mich des Barytsalzes, das durch einen geringen Ueberschufs von schwefelsaurem Manganoxydul zersetzt wurde. Die filtrirte Flüssigkeit, die nur sehr geringe Spuren von schwefelsaurem Manganoxydul enthielt, war sehr blaß röthlich gefärbt. Sie hinterließ beim Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure einen dicken, blaß röthlichen Syrup, der zuletzt gummiartig wurde und äußerst schnell Feuchtigkeit anzog. Die Farbe desselben war die der Manganoxydulsalze. Um das schwefelsaure Salz zu entfernen, löste ich diese gummiähnliche Substanz in absolutem Alkohol, setzte ein gleiches Volum Aether hinzu, und ließ die Mischung einige Stunden ruhig stehen. In dieser Zeit war die Lösung tief roth, ja rothbraun geworden. Ein brauner Bodensatz von Manganoxydhydrat bildete sich. Durch einen fernern Zusatz von Aether gelang es nicht

das Salz zu fällen. Die Flüssigkeit wurde aber trotz der Verdünnung noch dunkler, etwa wie ganz concentrirte Kobaltlösung, und enthielt, nachdem sie filtrirt worden war, noch Schwefelsäure. Beim Verdunsten des Aethers und zuletzt des Alkohols im Wasserbade färbte sich die Lösung vollkommen dunkelbraun. Offenbar war die Bildung von Manganoxyd die Ursache der Farbenveränderung dieses Salzes, so wie die Ursache davon, dafs sich die Schwefelsäure durch absoluten Alkohol und Aether nicht ganz aus der Flüssigkeit entfernen liefs. Obgleich es mir sonach nicht gelungen ist, dafs Manganoxydulsalz der Aetherbernsteinsäure im reinen Zustande zu gewinnen, so folgt doch aus diesen Versuchen, dafs es nicht krystallisirbar ist, sondern zu einer röthlichen, gummiartigen Masse eintrocknet, die an der Luft zerflieft, und in Wasser, Alkohol und selbst ätherreichem Alkohol leicht löslich ist.

#### Aetherbernsteinsaures Zinkoxyd.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man ätherbernsteinsäuren Baryt und schwefelsaures Zinkoxyd in möglichst geringem Ueberschufs in wässriger Flüssigkeit auf einander wirken läfst. Beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit schieft das Salz in Krystallen an, die zarte Blätter aber zuweilen von ziemlicher Gröfse bilden. Um den Ueberschufs des schwefelsauren Salzes zu entfernen, löst man die trockne Masse in absolutem Alkohol, worin sie leicht auflöslich ist, und fügt ein gleiches Volum Aether hinzu. Die nach einigen Stunden abfiltrirte Flüssigkeit ist nur frei von Schwefelsäure. Fügt man einen Ueberschufs von Aether hinzu, so trübt sich zwar die Flüssigkeit, aber es setzen sich weder Krystalle, noch eine syrupartige Masse ab, sondern die niedergeschlagene Substanz legt sich nur sehr langsam und allmählich, als ein äufserst feines, weifses Pulver auf den Boden. Deshalb wurde der Aether und Alkohol durch Abdunsten entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst und die nochmals filtrirte Flüssigkeit unter der Luftpumpe verdunstet. Dabei bildeten sich wieder die

oben erwähnten Krystalle des ätherbernsteinsäuren Zinkoxydes, deren Form ich nicht näher ermitteln konnte. Es ist ein farbloses, leicht in Wasser und Alkohol und auch in ätherhaltigem Alkohol lösliches Salz, das sich etwas leichter in der Wärme zersetzt, als die früher analysirten. Bei der Temperatur von 100 bis 105° C. nahm es fortdauernd, wenn auch nur langsam an Gewicht ab, so daß, als endlich nach noch nicht erreichter Constanz des Gewichts das Salz geglüht wurde, 24,1 Proc. Zinkoxyd zurückblieben. Deshalb trocknete ich es bei einer Temperatur von höchstens 95° C.

I. 0,3346 Grm. des Salzes hinterließen beim Glühen 0,0770 Grm. Zinkoxyd. Es enthielt also 23,01 Proc. Zinkoxyd.

II. 0,2046 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse 0,3040 Grm. Kohlensäure, 0,095 Grm. Wasser und 0,0170 Grm. Zinkoxyd, entsprechend 0,08291 Grm. oder 40,52 Proc. Kohlenstoff, 0,01056 Grm. oder 5,16 Proc. Wasserstoff und 22,97 Proc. Zinkoxyd.

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	40,52	40,56	12 C
Wasserstoff	—	5,16	5,07	9 H
Sauerstoff	—	31,35	31,55	7 O
Zinkoxyd	23,01	21,97	22,82	1 Zn O
		100	100	

Die Formel für diese Verbindung ist:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}^8 \text{H}^4 \text{O}^4 \\ \text{C}^4 \text{H}^5, \text{Zn} \end{array} \right\} \text{O}^4$

#### Aetherbernsteinsäures Kupferoxyd.

Dieses Salz wurde genau wie das vorige aus ätherbernsteinsäurem Baryt und schwefelsäurem Kupferoxyd erzeugt. Die Mischung beider Salze konnte in wässriger Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht werden, ohne sich zu zersetzen. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach Zusatz von etwas Aether wurde filtrirt und die Flüssigkeit unter der Luftpumpe zur Trockne verdunstet. Ein Versuch hatte mich belehrt, daß durch Aether die Alkohollösung zwar getrübt werden konnte, allein der Nie-



derschlag war weder krystallinisch noch syrupartig, sondern wie der Zinkniederschlag äußerst fein pulverig. Auch blieb die Flüssigkeit stets noch intensiv blau, ein Beweis, daß Aether doch nur einen Theil des Salzes zu fällen im Stande war.

Dieses Salz krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung unter der Luftpumpe in blaugrünen; undurchsichtigen oder doch nur durchscheinenden, fast tafelförmigen prismatischen Krystallen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und selbst auch in Aether enthaltenden Alkohol sich lösen. Das reine lufttrockne Salz giebt bei 100° bis 110° nur Spuren von Feuchtigkeit ab.

Die Analysen desselben lieferten folgende Resultate:

I. 0,3018 Grm. des bei 100 bis 110° getrockneten Salzes gaben 0,0672 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,27 Proc.

II. 0,3082 Grm. desselben lieferten 0,0690 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,39 Proc. Kupferoxyd.

III. Aus 0,2214 Grm. erhielt ich 0,3276 Grm. Kohlensäure, 0,1015 Grm. Wasser und 0,0503 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,08935 Grm. und 40,36 Proc. Kohlenstoff; 0,01128 Grm. oder 5,10 Proc. Wasserstoff und 22,72 Proc. Kupferoxyd.

Daraus folgt folgende Zusammensetzung dieses Salzes:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	40,36	40,76	12C
Wasserstoff	—	—	5,09	5,09	9H
Sauerstoff	—	—	31,83	31,70	7O
Kupferoxyd	22,27	22,39	22,72	22,45	1 Cu O
			100	100	

Die Formel dieses Salzes ist:  $\left. \begin{matrix} C^8 H^1 O^7 \\ C^1 H^5, Cu \end{matrix} \right\} O^7$

#### Aetherbernsteinsaures Silberoxyd.

Dieses Salz wird leicht durch Fällung der concentrirten Lösung eines leicht löslichen ätherbernsteinsauren Salzes, des Natron- oder Barytsalzes, durch eine Lösung von sal-

petersaurem Silberoxyd, und Waschen des Niederschlags mit Wasser im vollkommen reinen Zustande erhalten. Die Verbindung ist jedoch durchaus nicht unlöslich, sondern nur schwer löslich. Durch zu anhaltendes Waschen würde es daher gänzlich sich auflösen. Deshalb darf diese Operation nur so lange fortgesetzt werden, bis das Waschwasser keine Spur Salpetersäure oder im Falle man das Barytsalz angewendet hatte, bis es keine Spur Baryt mehr enthält. Dann preßt man den Niederschlag aus, und läßt ihn an der Luft trocken werden. Ich habe versucht, das Salz in Krystallen dadurch zu erhalten, daß ich es in kochendem Wasser löste und die Lösung erkalten ließ. Allein obgleich es sich in der Hitze allerdings in größerer Menge im Wasser auflöste, als in der Kälte, so sonderte es sich aus der erkaltenden Lösung ganz in derselben amorphen Form aus, in der es bei der ursprünglichen Darstellung des Salzes niedergefallen war.

Das ätherbernsteinsaure Silberoxyd bildet einen weißen, pulverigen, amorphen Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, in Alkohol sich noch weniger leicht löst, aber von diesen Flüssigkeiten in der Kochhitze in etwas größerer Menge aufgenommen wird, als in der Kälte. Scheidet es sich aus diesen Lösungen durch Erkalten aus, so nimmt es nicht krystallinische Form an. Das aus der Alkohollösung sich ausscheidende bräunt sich im Lichte. Im trocknen Zustande dunkelt es im Lichte nicht merklich. Das lufttrockne Salz verliert bei  $100^{\circ}$  C. keine Spur von Feuchtigkeit und enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

Bei der Analyse gab das in der Kälte gefällte Salz folgende Zahlen:

I. 0,2299 Grm. lieferten 0,0894 Grm. oder 42,80 Proc. metallischen Silbers.

II. 0,2959 Grm. gaben 0,3071 Grm. Kohlensäure, 0,097 Grm. Wasser und 0,1270 Grm. Silber. Diefs entspricht 0,08375 Grm oder 28,30 Proc. Kohlenstoff, 0,01078 Grm. oder 3,64 Proc. Wasserstoff, und 42,92 Proc. Silber.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:



	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	28,30	28,46	12C
Wasserstoff	—	3,64	3,56	9H
Sauerstoff	—	25,14	25,29	8O
Silber	42,80	42,92	42,69	1Ag
		100	100	

Die Formel dieses Salzes ist hiernäch:  $\left. \begin{matrix} C^8 H^4 O^4 \\ C^3 H^5, Ag \end{matrix} \right\} O_4$

Es dürfte Wunder nehmen, daß die Aetherbernsteinsäure, die sich doch so leicht bildet, nicht früher beobachtet worden ist. Der Grund davon ist aber der, daß nur das Anhydrid der Bernsteinsäure, bei der Verdunstung seiner Alkohollösung zur Bildung derselben Anlaß giebt. Löst man Bernsteinsäurehydrat in absolutem Alkohol, und verdunstet man die Lösung im Wasserbade, so bleibt im Rückstande das reine Bernsteinsäurehydrat in fester Form. Es entsteht dabei weder der flüssige Bernsteinsäureäther, noch die syrupartige Aetherbernsteinsäure. Das Anhydrid der Bernsteinsäure ist aber eigentlich noch nicht einer eingehenderen Untersuchung unterworfen worden. Unter Anderen hat man denn auch den Versuch nicht angestellt, durch welchen man zur Entdeckung der Aetherbernsteinsäure gelangt wäre.

Die hauptsächlichsten Resultate der vorstehenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Das neutrale oxalsaure Kali giebt zwar im krystallisirten Zustande sein Krystallwasser bei 100 bis 110° C. nur sehr langsam ab, wie Graham und Rammelsberg angeben. Wird es aber vor der Erhitzung gepulvert, so kann daraus bei dieser Temperatur das Krystallwasser leicht vollkommen abgeschieden werden.

2) Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf wasserfreies neutrales oxalsaures Kali oder Bleioxyd bildet sich neben dem Chlormetall Kohlensäure, Kohlenoxyd und Essigsäureanhydrid.

3) Beim Vermischen von trockner bernsteinsaurer Baryterde mit Chloracetyl bildet sich unter schwacher Er-

hitzung Bernsteinsäure- und Essigsäureanhydrid. In beiden Fällen wurde keine die Radicale beider Säuren enthaltende Verbindung beobachtet.

4) Das Succinylchlorid erstarrt bei  $0^{\circ}\text{C.}$  zu einer Masse schöner, farbloser, tafelförmiger Krystalle, deren Form, weil sie durch Wärme und durch Feuchtigkeit leicht verändert werden, nicht näher studirt werden konnte.

5) Bei Einwirkung von Succinylchlorid auf geschmolzenes, gepulvertes essigsäures Natron erhitzt sich die Masse, so daß Zersetzung des Succinyls eintritt. Es bildet sich das Hydrat der Essigsäure, und ein brauner bis braunschwarzer Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich ist, und sich auch nur theilweise in Ammoniak zu einer braunschwarzen Substanz auflöst.

6) Wird Succinylchlorid mit wasserfreiem essigsäuren Bleioxyd, das in absolutem Aether aufgeschlämmt ist, gemischt, so entsteht Chlorblei, Essigsäure- und Bernsteinsäureanhydrid. Zugleich bildet sich aber auch etwas bernsteinsaures Bleioxyd.

7) Durch längeres Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol im Wasserbade bildet sich Bernsteinsäureäther und Aetherbernsteinsäure.

8) Die reine Aetherbernsteinsäure aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure gewonnen, ist eine farblose, nicht einmal sehr dickflüssige, syrupartige Flüssigkeit, die sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniß löst, und auch in Aether sehr leicht löslich ist. Sie ist ohne Zersetzung destillirbar, und brennt mit wenig oder nicht leuchtender Flamme.

9) Durch Destillation aequivalenter Mengen von Bernsteinsäurehydrat und Bernsteinsäureäther bildet sich die Aetherbernsteinsäure nicht.

10) Von den Salzen der Aetherbernsteinsäure ist das Silbersalz schwer in Wasser und Alkohol löslich und nicht krystallisirbar. Dagegen lösen sich das Natron-, Kali-, Talkerde-, Kalkerde-, Baryterde-, Manganoxydul-, Zink- und Kupferoxydsalz leicht sowohl in Wasser, als in Alkohol

auf. Einige sind zerfließlich und nicht krystallisirbar, wie namentlich das Kali-, Talkerde-, Kalkerde- und Manganoxydulsalz. In freilich unbestimmbaren Krystallen kann das Natron-, Baryterde-, Zink- und Kupferoxydsalz erhalten werden. Die Zusammensetzung der genannten Salze der Aetherbernsteinsäure kann durch die Formel  $\left. \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^4 \\ (\text{C}^4\text{H}^5), \text{M} \end{matrix} \right\} \text{O}^4$  ausgedrückt werden. Sie sind alle, so weit sie untersucht sind, wasserfrei.

11) Auch aus dem Bernsteinsäureäther können ätherbernsteinsäure Salze dargestellt werden, z. B. das Barytsalz dadurch, dafs man den mit Wasser geschüttelten Aether mit der äquivalenten Menge Barythydrat im Wasserbade zur Trockne verdunstet.

12) Das neutrale bernsteinsäure Natron ist in absolutem Alkohol nicht löslich.

13) Durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Bernsteinsäurehydrat im Wasserbade entsteht weder Bernsteinsäureäther noch Aetherbernsteinsäure.

---

## V. Ueber die Aldehydsäure; von W. Heintz und J. Wislicenus.

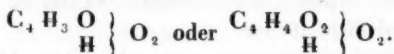
---

Nach Liebig <sup>1)</sup> geht der Aldehyd durch Oxydation nicht ohne Weiteres in Essigsäure über, sondern wird vorläufig unter Aufnahme von einem Äquivalent Sauerstoff zu Aldehydsäure. Als Oxydationsmittel benutzte Liebig Silberoxyd, mit welchem er eine wässrige Aldehydlösung mischte und erwärmte. Ein Theil des Silbers wird ohne Gasentwicklung metallisch ausgeschieden und überzieht zum Theil die Wände des Glasgefäßes mit einer spiegelnden Metall-

1) »Ueber die Producte der Oxydation des Alkohols«. Ann. der Pharm. Bd. XIV, S. 133.

schicht, ein anderer Theil des Oxydes vereinigt sich sofort mit der neu gebildeten Säure zu einem in Wasser löslichen Salze. Hinzugesetztes Barytwasser fällt aus diesem alles Silberoxyd, welches durch Erwärmen mit der Barytsalzlösung abermals vollständig reducirt wird. Die Flüssigkeit enthält darauf essigsäuren Baryt.

Liebig giebt die Umsetzungen des Aldehyds in Aldehydsäure einfach als Thatsachen an, ohne bestimmtere analytische Beweise beizubringen. Die wahrscheinliche Zusammensetzung der Aldehydsäure ist nach ihm  $C_4 H_4 O_3$ , ohne dafs er entscheidet, ob jener empirische Ausdruck der wasserfreien oder der wasserhaltigen Säure zukommt. Für die Aldehydsäure wären danach zwei rationelle Formeln möglich, entweder



Beide indessen widerstreiten entschieden unserer jetzigen Betrachtungsweise der Zusammensetzung organischer Verbindungen, namentlich dem Gesetz der paaren Aequivalentzahlen. In dem ersten Ausdruck ist die Anzahl der Sauerstoffäquivalente, in dem zweiten die der Wasserstoffäquivalente eine ungerade. Die Existenz der acetyligen oder Aldehydsäure ist daher stark in Frage gestellt worden, um so mehr, als ihr nach einer oder der anderen Formel ein Radical zu Grunde gelegt werden müßte, welches von dem des Aldehyds und der Essigsäure einmal durch ein Minus von 1 O, das andere Mal durch ein Plus von 1 H verschieden wäre. Es ist von vorn herein nicht wahrscheinlich, dafs ein Radical, hier das Acetyl, durch Hinzutreten von 1 O zu einer seiner Verbindungen in ein anderes Radical verwandelt, durch weitere Aufnahme von 1 O restituiert werden könne. Ehe indessen ein Entscheid durch die empirische Forschung gegeben wird, kommt die Frage nicht zur Erledigung. Es bleibt die Alternative, entweder die Existenz der Liebig'schen Aldehydsäure anzunehmen und in Folge davon Typentheorie und Gesetz der paaren

Aequivalentzahlen zu verwerfen, oder an den letzteren beiden festzuhalten und von der Aldehydsäure abzusehen.

Hierdurch und durch die nicht ganz vollständige Durchführung des unseren Gegenstand betreffenden Theiles von Liebig's oben citirter, sonst so bedeutender Arbeit sind wir zu einer neuen sorgfältigen Wiederholung der Liebig'schen Versuche bewogen worden.

Wie Liebig haben wir Aldehyd in der Wärme auf Silberoxyd einwirken lassen und dabei die von ihm gemachten thatsächlichen Beobachtungen bestätigt gefunden. Unter Reduction eines Theiles des Silberoxydes entsteht ohne Gasentwicklung ein lösliches Silbersalz. Dieses filtrirt und mit Barytwasser versetzt, läßt Silberoxyd zu Boden fallen, welches, mit der Lösung des neugebildeten Barytsalzes erhitzt, abermals reducirt wird. Ob diese Reduction aber der Säure des Barytsalzes oder dem noch in großer Menge in der Flüssigkeit vorhandenen, an seinem Geruch erkennbaren Aldehyd zuzuschreiben ist, bleibt fraglich. Der angestellte Versuch kann hierfür durchaus nicht entscheidend seyn. Wir wiederholten ihn daher mit allen durch den Gegenstand gebotenen Vorsichtsmaafsregeln, behufs Darstellung zur Analyse genügender Mengen der gebildeten Producte.

Wenn Aldehyd unter Aufnahme von einem Aequivalent Sauerstoff bei der Behandlung mit Silberoxyd das aldehydsäure Salz desselben geben soll, so sind auf ein Aequivalent Aldehyd zwei Aequivalente Silberoxyd erforderlich. Das eine wird zu Metall reducirt, das andere vereinigt sich mit der neuen Säure. Ist dagegen mehr Silberoxyd vorhanden, so wird der Ueberschufs oxydirend auf die Aldehydsäure wirken und sogleich Essigsäure entstehen lassen. Denn nach dem oben erwähnten Versuche von Liebig werden die aldehydsäuren Salze durch freies Silberoxyd in Essigsäure übergeführt. Ein solcher Vorgang mußte hier durchaus vermieden, und deshalb der Aldehyd gegen das Silberoxyd in großem Ueberschusse angewendet werden.

Aus 80 Grm. reinen Aldehydammoniaks wurde durch

Destillation mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure unter guter Abkühlung des Destillates eine wässrige Lösung von reinem Aldehyd dargestellt. In dieser sollten nach der Theorie 57,7 Grm. Aldehyd enthalten seyn; in der That aber war die Menge desselben wegen theilweiser Verdunstung, trotz guter Abkühlung, etwas geringer. Die so dargestellte Aldehydlösung wurde in einem Kolben auf 80 Grm. Silberoxyd (wenig mehr als ein halbes Aequivalent), welches behufs leichterer Einwirkung durch Anreiben mit Wasser gleichförmig befeuchtet war, gegossen. Beim Vermischen trat von selbst eine Erwärmung ein, welche indessen nicht von einer sichtbaren Silberreduction begleitet war. Beim Erhitzen zeigte sich eine solche sogleich, denn die Glaswände belegten sich mit einer spiegelnden Metallschicht. Eine Gasentwicklung fand dabei nicht statt. Zweimal wurde der mit einem Condensationsrohre versehene Kolben im Wasserbade bis zu anfangendem Steigen der Flüssigkeit erhitzt, welches stets sehr bald eintrat, und hierauf die Flüssigkeit unter möglichstem Luftabschluß schnell filtrirt. Sie war klar und farblos und roch stark nach Aldehyd. Beim Erkalten setzte sie farblose, am Licht sich schwärzende Krystallnadeln ab, denen des essigsauren Silberoxydes durchaus ähnlich. Nur die darüber stehende Lösung wurde zu den weiteren Versuchen verwendet.

Bei Behandlung des grauschwarzen Rückstandes mit heißem Wasser wurde wiederholt Silbersalz gelöst, welches sich beim Erkalten zum Theil absetzte, und zwar in den gleichen Krystallen. Wir sammelten einen Theil davon auf dem Filter, pressten ihn zwischen Papier und trockneten ihn im Platintiegel unter dem Recipienten der Luftpumpe. Als das Gewicht nicht mehr abnahm, brachten wir den Tiegel mit der ungefärbten Masse in ein Luftbad von 100°. Es trat bald eine geringe Schwärzung ein, so daß die Krystalle ohne ihre Form zu ändern, hellgrau wurden. Das Gewicht blieb indessen dasselbe. Durch Verbrennen wurde darauf der Gehalt an metallischem Silber bestimmt.



Es ging sehr leicht vor sich. Das Metall blieb mit Beibehaltung der Krystallform völlig silberweiss im Tiegel zurück.

I. 0,5221 Grm. Substanz hinterliessen, so behandelt 0,3371 Grm. metallisches Silber = 64,57 Proc.

Essigsäures Silberoxyd verlangt 64,67 Proc., das aldehyd-  
saure Silberoxyd würde nach der Formel  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2 \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{Ag} \end{smallmatrix} \right.$

dagegen 64,29 Proc., als  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Ag} \end{smallmatrix} \right. \text{O}_2$  aber 67,92 Proc.

Silber enthalten. Danach, wie nach der vollkommenen Aehnlichkeit im Verhalten des Salzes zu dem des essigsäuren Silberoxyds, bleibt kaum ein Zweifel, dass wir es wirklich mit solchem zu thun hatten.

Ein Theil der von den Krystallen getrennten ersten Flüssigkeit wurde unmittelbar nach der Filtration unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht. Schon nach den ersten Kolbenzügen trat ein heftiges Sieden ein, jedenfalls in Folge der Verflüchtigung des Aldehyds. Das Auspumpen wurde, bis dieses vorüber war, nur langsam fortgesetzt, dann aber die Verdunstung schnell beendet. Das Silbersalz schoss in den für das essigsäure Silberoxyd charakteristischen flachen Nadeln an, welche etwas grau gefärbt waren. Eine wesentliche Zersetzung indessen schien nicht eingetreten zu seyn, denn

II. 0,4039 Grm. gaben, unter der Luftpumpe vollständig getrocknet, nach dem Verbrennen 0,2609 Grm. metallisches Silber = 64,60 Proc., d. h. nur 0,07 Proc. weniger als das essigsäure Silberoxyd verlangt.

Der zweite und Haupttheil der ersten Flüssigkeit wurde hierauf mit chemisch reiner Chlorbaryumlösung so zersetzt, dass die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit weder Silber noch Chlor enthielt und das gebildete Barytsalz dann vom niedergefallenen Chlorsilber abfiltrirt. Unter der Luftpumpe zeigte die Flüssigkeit das schon bei der Silbersalzlösung beobachtete heftige Sieden, welches bei jedem neuen Kolbenzuge sich wiederholte. Das ganze Zimmer war dabei

von einem sehr starken Aldehydgeruche erfüllt. Zuletzt blieb dabei eine schwach gelbliche, strahlig krystallinische Salzmasse zurück, welche etwas weniger als 2 Grm. wog. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und filtrirt, wobei der gelblich färbende Körper (Aldehydharz?) auf dem Filter zurückblieb. Das Filtrat wurde wieder im Vacuo eingedampft und getrocknet, darauf gepulvert und im Platintiegel von Neuem unter die Luftpumpe gebracht, bis kein merklicher Gewichtsverlust mehr stattfand. Eine Lösung des Salzes, mit Silbersolution und einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit erwärmt, zeigte nie die spiegelnde Silberreduction, welche nach Liebig dem aldehydsäuren Baryt eigen seyn soll.

Schon vor dem hier beschriebenen Versuche hatten wir einen ebenso geleiteten angestellt, indessen wegen zu geringer Menge des Materials das Umkrystallisiren unterlassen. Mit dem gelblich gefärbten Barytsalze unternahmen wir einige Elementaranalysen, welche stets zu viel Kohlenstoff und zu wenig Baryt ergaben; auch der Wasserstoffgehalt war für wasserfreien essigsäuren Baryt etwas zu hoch, für ein Aequivalent Krystallwasser enthaltenden indessen zu niedrig. Die gröfsere Menge des Kohlenstoffs ist aus der färbenden Beimengung erklärlich. Um den Grund für den zu hohen Wassergehalt zu finden, trockneten wir durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten und gepulverten essigsäuren Baryt unter der Luftpumpe, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Im Luftbade einer Temperatur von 100° ausgesetzt, verlor er noch ein wenig Wasser.

Nach dieser Erfahrung konnten wir unser Barytsalz nicht sogleich nach dem Austrocknen im Vacuo analysiren. Als die Gewichtsabnahme daher kaum noch merklich war, brachten wir es in ein Luftbad von 100—110° Temperatur. Es zeigte sich auch hier ein sehr geringer Wasserverlust. Eine Gewichtsvermehrung fand nicht statt. Bei einer Oxydation der Säure hätte sie wahrnehmbar seyn müssen, wenn diese nach der Formel  $\left. \begin{matrix} C_4 H_5 O \\ H \end{matrix} \right\} O^2$  zu-

sammengesetzt gewesen wäre. Die vollkommen trockne Substanz wurde nun zu zwei Elementaranalysen und einer Barytbestimmung benutzt.

III. 0,2476 Grm. Barytsalz gaben 0,1902 Grm. kohlen-sauren Baryt = 0,14773 Grm. oder 59,67 Proc. Baryterde; ferner 0,1689 Grm. Kohlensäure inclusive der in dem kohlen-sauren Baryt enthaltenen = 0,04606 Grm. Kohlenstoff = 18,60 Proc., und 0,0528 Grm. Wasser = 0,00587 Grm. Wasserstoff = 2,37 Proc.

IV. 0,1237 Grm. Substanz gaben 0,0951 Grm. kohlen-sauren Baryt oder 0,07386 Grm. Baryt = 59,71 Proc.; in Summa 0,0853 Grm. Kohlensäure = 0,02326 Grm. Kohlenstoff oder 18,81 Proc.; und 0,0293 Grm. Wasser = 0,00326 Grm. Wasserstoff oder 2,63 Proc.

V. 0,0984 Grm. Substanz hinterliessen bei Luftzutritt gegläht 0,0763 Grm. kohlen-sauren Baryt = 0,05926 Grm. Baryt oder 60,22 Proc.

Die analytischen Ergebnisse stellen sich demnach, übersichtlich geordnet, gegen die nach den verschiedenen Formeln berechneten Werthe folgendermaßen:

### 1. Silbersalz.

Gefunden.		Berechnet nach der Formel:		
I.	II.	$C_4H_3O_2\left\{ \begin{smallmatrix} \\ Ag \end{smallmatrix} \right\} O_2$	$C_4H_4O_2\left\{ \begin{smallmatrix} \\ Ag \end{smallmatrix} \right\} O_2$	$C_4H_3O\} O_2$
Silber in				
100 Th.	64,57    64,60	64,67	64,29	67,92

### 2. Barytsalz.

Gefunden			
III.	IV.	V.	Mittel
C = 18,60	18,81	—	18,71
H = 2,37	2,63	—	2,50
O = —	—	—	18,95
Ba O = 59,67	59,71	60,22	59,86
			100,00

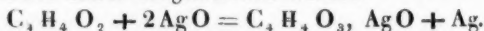
Berechnet nach der Formel:

$\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2 \left. \vphantom{\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}_2} \right\} \text{O}_2$ Ba	$\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_2 \left. \vphantom{\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_2} \right\} \text{O}_2$ Ba	$\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O} \left. \vphantom{\text{C}_4 \text{H}_3 \text{O}} \right\} \text{O}_2$ Ba
C = 18,82	18,67	20,08
H = 2,35	3,11	2,51
O = 18,83	18,68	13,39
BaO = 60,00	59,54	64,02
100,00	100,00	100,00

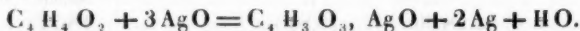
Die für den Kohlenstoff und die Baryterde gefundenen Werthe entsprechen der letzteren Formel durchaus nicht, liegen vielmehr im Ganzen der für den essigsauren Baryt am nächsten, aber der zweiten Formel fast ebenso nahe. Sie fallen sämmtlich noch innerhalb der Fehlergränzen für die nach der Formel  $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_2 \left. \vphantom{\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_2} \right\} \text{O}_2$  berechneten Zahlen

so daß sie einen endgültigen Entscheid nicht bieten. Nur die für den Wasserstoffgehalt ermittelten Werthe sind für diese letztere Formel bedeutend zu klein. Sie stimmen nur zu der des essigsauren Baryts. Diese eine Thatsache nicht für beweiskräftig genug für die Identität unseres Salzes mit dem essigsauren Baryt haltend, unternahmen wir noch einen quantitativen Versuch, welcher die Frage nicht in Zweifel lassen konnte.

Wenn Aldehyd mit Silberoxyd behandelt in Aldehydsäure übergehen soll, so muß auf ein Aequivalent Silberoxyd, welches sich mit der Säure vereinigt, ein Aequivalent metallisches Silber ausgeschieden werden:



Entsteht dagegen Essigsäure, so wird nothwendig doppelt so viel Silber reducirt werden müssen, als in das Salz eintritt:



Um völlig sicher zu gehen, untersuchten wir zunächst das uns zu Gebote stehende Silberoxyd auf seinen Gehalt an Silber: Durch längeres Aufbewahren, wobei es hin und wieder dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt war, konnte es zum Theil reducirt seyn. Ein Theil der gut durcheinander

gemischten Masse wurde zunächst bis zu völliger Erschöpfung mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, der geringe Rückstand ausgewaschen und mit Salpetersäure in der Wärme behandelt. Das metallische Silber löste sich unter Entwicklung rother Dämpfe auf, während etwas Chlorsilber, welches ursprünglich schon vorhanden war, ungelöst blieb. Die abfiltrirte Lösung des salpetersauren Silberoxydes gab, gegen 2,3357 Grm. des untersuchten Silberoxydes 0,0110 Grm. Chlorsilber = 0,00828 Grm. Silber, oder 0,35 Proc.

Es wurden darauf 6 Grm. dieses Silberoxydes mit dem aus 12 Grm. Aldehydammoniak auf die oben beschriebene Weise gewonnenen, verdünnten Aldehyd (nach der Rechnung 8,65 Grm. Aldehyd, gegen das angewandte Silberoxyd nahezu vier Aequivalente) ganz wie früher behandelt. Das Silbersalz wurde vollständig gelöst, durch Filtration von dem Rückstande getrennt, dieser gut ausgewaschen, das Waschwasser mit der ursprünglichen Lösung vereinigt und das Silber als Chlorsilber niedergeschlagen. Die Menge desselben betrug 1,9608 Grm., es waren also 1,5850 Grm. Silberoxyd mit der Säure vereinigt gewesen. Der Rückstand war ein Gemenge von unzersetztem Silberoxyd, reducirtem Silber und etwas Chlorsilber. Das Oxyd wurde durch Schwefelsäure möglichst vollständig entfernt und darauf durch Salpetersäure das Metall gelöst. Die filtrirte, alles salpetersaure Silberoxyd enthaltende Flüssigkeit gab 4,1689 Grm. Chlorsilber = 3,1382 Grm. metallisches Silber. Von dieser Zahl sind die 0,35 Proc. ursprünglich vorhandenen metallischen Silbers = 0,0210 Grm. (von 6 Grm. Substanz) abziehen, es sind also 3,1172 Grm. Silber durch Reduction von 3,3481 Grm. Silberoxyd gebildet worden. Die Menge des gelösten Silberoxydes steht also zu der des reducirten in dem Verhältniß von 1:2,1. Der geringe Ueberschufs des reducirten Silberoxydes rührt jedenfalls davon her, dafs ein Theil des nicht zersetzten von dem Metall so umschlossen worden ist, dafs er der verdünnten Schwefelsäure unzugänglich war.

Das Ergebnifs des letztbeschriebenen Versuches zusam-

men mit den weiter oben gegebenen analytischen Resultaten und dem Verhalten des Silber- und Barytsalzes, namentlich der Unfähigkeit der letzteren nach Entfernung allen überschüssigen Aldehyds, Silberoxyd zu reduciren, macht es nun vollständig gewiß, daß die Aldehydsäure Liebig's nicht existirt, daß vielmehr durch Oxydation des Aldehyds mittelst Silberoxyd in jedem Falle sogleich Essigsäure gebildet wird. Die Typentheorie und das Gesetz der paaren Aequivalentzahlen werden daher nicht mehr durch das Vorhandenseyn der nicht zu ihnen stimmenden Aldehydsäure in Frage gestellt.

—

*VI. Ueber ein neues Vorkommen des Anorthits in dem Gestein des Konchekowskoi Kamen im Ural; von Dr. Julius Potyka.*

Das Gestein des Konchekowskoi Kamen besteht aus einem Gemenge von schwarzer, grobkörniger Hornblende mit einem weißen durchscheinenden feldspathartigen Mineral, das, wenn es auch gewöhnlich nur mit kleineren körnigen Zusammensetzungsstücken als die Hornblende vorkommt, doch auf der einen Spaltungsfläche eine Streifung parallel der Kante mit der zweiten Spaltungsfläche deutlich erkennen läßt; es war daher zu vermuthen, daß dieser Gemengtheil Oligoklas und das Gestein Diorit wäre. Allein seine leichtere Zersetzbarkeit durch Säure hatte Prof. G. Rose schon überzeugt, daß es davon verschieden sey. Läßt man ein Stück des Gesteins längere Zeit mit Salzsäure übergossen stehen, so bilden sich in der dick und gelb gewordenen Flüssigkeit große Krystalle von wasserhaltigem Chloraluminium.

Hr. Prof. G. Rose übergab daher mir davon zur Untersuchung. Er hatte von diesem Gesteine sehr große

Stücke von Hrn. General Dr. Hofmann erhalten, der sie selbst auf seinen Untersuchungsreisen im Ural gesammelt und Prof. G. Rose zugeschickt hatte.

Zur Analyse wurde der feldspathartige Bestandtheil sorgfältig ausgesucht. Er ist gewöhnlich feinkörniger als die Hornblende, erscheint doch aber auch zuweilen in größeren Individuen, wie umgekehrt die Hornblende nicht immer in über zollgroßen Individuen zwischen dem feldspathartigen Gemengtheil vorkommt, sondern stellenweise kleiner wird. Eins der mitgeschickten Stücke ist ein ziemlich gleichmäßiges Gemenge von dem weißen und schwarzen Gemengtheil.

Das spec. Gew. des feldspathartigen Gemengtheils war in kleinen Stücken 2,731 bei 17°, 1 C., des Pulvers 2,7325 bei 16°, 8 C. im Mittel aus zwei Bestimmungen. Im Glasrohre erhitzt giebt er kein Wasser und verändert sich dabei durchaus nicht.

Vor dem Löthrohr ist er in Splittern fast unschmelzbar. Von Salzsäure wird er nicht vollkommen zersetzt ohne Bildung von Kieselgallerte.

Die Analyse selbst wurde behufs Bestimmung der Alkalien nach der von Smith <sup>1)</sup> angegebenen Methode ausgeführt.

Smith wendet dieselbe nur an, um aus der aufgeschlossenen Masse die Alkalien auszuziehen und zu bestimmen.

Das geschlammte und bei 110° C. getrocknete Mineral wurde nach dem Verhältniß von 1 Th. Mineral zu 5 Th. kohlensaurem Kalk und  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{3}{4}$  Th. Salmiak mit 15 Grm. chemisch reinen kohlensauren Kalks und 2 Grm. Salmiaks in einem Platintiegel innig gemengt und das Gemenge durch 35 Minuten der dunkeln Rothglühhitze ausgesetzt. Es entwickelte sich im Anfange viel Ammoniak; das Gemenge sinterte sehr zusammen und bildete nach dem Erkalten einen zusammenhängenden Kuchen, welcher nur an den Rändern geschmolzen war und sich vom Boden des Tiegels sehr

1) Erdmann's Journal für prakt. Chemie Bd. 60, Hft 4.

leicht und vollkommen ablöste. Er wurde in warmem Wasser aufgeweicht und durch Salzsäure zersetzt.

Die Bestimmung der Kieselsäure geschah auf gewöhnliche Weise. Sie wurde zur Untersuchung auf Reinheit durch Erhitzen mit saurem Fluorammonium verflüchtigt, wobei ein geringer Rückstand von Thonerde hinterblieb. Die Auflösung in Salzsäure des durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlags hinterließ nach dem Abdampfen und wieder Auflösen einen geringen Rückstand von Kieselsäure. Eisenoxyd und Thonerde wurden durch Weinsteinsäure und Schwefelammonium getrennt. Nach Entfernung des Kalkes und der Ammoniaksalze wurden die Magnesia und Alkalien durch Glühen mit Quecksilberoxyd und letztere auf übliche Weise durch Platinchlorid getrennt.

Die Methode von Smith ist eine zur Analyse alkalihaltiger Silicate sehr geeignete, da ein vollkommenes Aufschließen derselben gewiss zu erwarten ist. Sie verdient vor dem Aufschließen mit Fluorwasserstoffsäure insofern den Vorzug, als die Umwandlung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle umgangen wird. Die Bestimmung des Kalks muß allerdings durch eine zweite Analyse ermittelt werden. Die Hitze, welche zum Aufschließen des Minerals erforderlich ist, ist eine so geringe, daß eine Verflüchtigung von alkalischen Chlormetallen nicht zu befürchten ist.

Die Wirkung dieses basischen Chlorcalciums muß eine sehr energische seyn, da selbst Zirkon, von Buncombe County, North Carolina, welcher durch sehr starke Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen wurde, nach Behandlung mit dem Gemenge von Kalk und Salmiak vollkommen zersetzt war. Eine Analyse desselben nach dieser Methode ausgeführt, ergab seine bekannte Zusammensetzung.

Zu gleicher Zeit stellte ich auch Versuche mit der von Deville <sup>1)</sup> angegebenen Methode an. Nach dieser wird das Silicat mit einer gewogenen Menge kohlen-sauren Kalks, welche mit der Kieselsäure in einem gewissen Verhältniß stehen muß, bei starker Weißgluth zu einem Glase ge-

1) *Annales de chimie et de physique. Troisième Série* 1853 p. 30.



schmolzen. Von der geschmolzenen und gepulverten Masse wird ein gewogener Theil zur Analyse genommen. Mehrere Versuche haben aber diese Methode als nicht sehr empfehlenswerth gezeigt. Die Hitze eines starken Gasgebläses war niemals zum vollkommenen Schmelzen, ohne welches das Mineral nicht aufgeschlossen ist, hinreichend. Die geschmolzene Masse ist auch, ohne den Platintiegel zu beschädigen, kaum von demselben abzulösen.

Zur Ermittlung der Kalkmenge wurde eine zweite Analyse durch Aufschmelzen des Minerals mit einem Gemenge aus gleichen Aequivalenten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali ausgeführt.

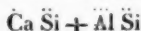
Die aus beiden Analysen erhaltenen Resultate zusammengestellt gaben:

	Mit K <sup>2</sup> C <sup>2</sup> , Na <sup>2</sup> C <sup>2</sup> , Ca <sup>2</sup> C <sup>2</sup> u. NH <sup>4</sup> Cl.	Mittel.	Sauerstoff.	
Kieselsäure	44,95	45,67	45,31	23,52
Thonerde	34,37	34,69	34,53	16,14
Eisenoxyd	0,77	0,66	0,71	0,22
Kalkerde	16,85	—	16,85	4,79
Magnesia	—	0,11	0,11	0,04
Kali	—	0,91	0,91	0,15
Natron	—	2,59	2,59	0,66
			<hr/> 101,01	

} 16,36

} 5,64

Es ergibt sich aus den Sauerstoffmengen die Formel:



Aus dieser Zusammensetzung geht hervor, daß der feldspathartige Bestandtheil des Gesteins *Anorthit* ist.

Das Pulver wird, wie oben angegeben, durch Salzsäure nicht vollkommen zersetzt. Bei einem Versuche das Mineral durch diese Säure zu zersetzen, wurden 53,13 Proc. Rückstand erhalten, während durch die anderen Analysen im Mittel 45,31 Proc. resultirten. Es löste sich dieser Rückstand in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron nicht vollständig auf, sondern hinterließ eine beträchtliche Menge ungelösten weißen Pulvers.

Nach einer Untersuchung dieses Minerals von Robert

H. Scott <sup>1)</sup> soll dasselbe in Salzsäure löslich seyn; er fand folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	46,794	24,2969	
Thonerde	33,166	15,5028	} 16,4148
Eisenoxyd	3,043	0,9120 <sup>2)</sup>	
Kalkerde	15,968	4,5408	} 4,9632
Magnesia	—	—	
Kali	0,554	0,0939	
Natron	1,281	0,3285	
	<u>100,806</u>		

Die diesen Anorthit begleitende Hornblende ist von Rammelsberg untersucht worden <sup>3)</sup>; ihr spec. Gew. ist 3,214. Vor dem Gebläse erleidet sie einen Gewichtsverlust von 1,46 Proc., wobei sie zu einer schwarzen Masse schmilzt.

Ihre Zusammensetzung ist:

Titansäure	1,01
Fluor	0,25
Kieselsäure	44,24
Thonerde	8,85
Eisenoxyd	5,13
Eisenoxydul	11,80
Kalkerde	10,82
Talkerde	13,46
Natron	2,08
Kali	0,24
Glühverlust	0,39
	<u>98,27</u>

1) *Philosoph. Mag. IV. Ser. Vol. 15, p. 158 — 519.* Im Auszuge: Chemisches Central-Blatt. 1858. Nr. 36.

2) Scott hat irrthümlich 2,131, d. i. den Gehalt an metallischem Eisen in Rechnung gebracht.

3) *Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie. Bd. 103, S. 441.*

VII. *Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittlern Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet; von P. Kremers.*

Fortsetzung von Bd. 105, S. 360.

Die Röhre *b*, welche bei dem letzterwähnten Versuche entzwei gebrochen (Bd. 105, S. 373), wurde durch eine andere ersetzt, welche aus derselben Glassorte gezogen war und überdies auch nahezu die Dimensionen von jener hatte. Innerhalb der Theilstriche 0 und 400 war dieselbe vollständig cylindrisch und enthielt jeder dieser Theilstriche bei 11° C. an Quecksilber 0,007253 Grm. als Mittel aus den beiden folgenden Beobachtungen:

398,5 Theilstriche wogen 2,8908 Grm., also 1 Theilstrich = 0,007254  
394       "       "       2,8574       "       "       "       = 0,007252

Ueber den Theilstrich 400 hinaus war die Röhre etwas conisch und zwar so, dafs 100 Theilstriche über 400 sich als gleich herstellten mit 99,5 Theilstrichen unter 400. Dieser kleine Fehler wurde bei der Berechnung der Beobachtungen corrigirt.

Der neue Apparat enthielt bei 11° C. bis zu den Theilstrichen 279,75 (*a*) und 286,5 (*b*) an Quecksilber 170,5330 Grm. Für den Ausdehnungscoefficienten des Glases wurde der frühere Werth beibehalten.

Es folgt hiernächst wieder eine Zusammenstellung der unmittelbaren Beobachtungen:

Lösungen von Bromstrontium.

1,2059 spec. Gew. = 20,7 Atome Sr Br.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
0° C.	72,0	9,5	60	284,5	247,0
19,5	122,0	66,5	80	388,0	365,0
40	196,0	148,0	100,2	505,0	505,0

8 \*

Lösungen von Bromcalcium.

1,7554 spec. Gew. = 127,6 Atome (127,6) <sup>1)</sup> Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	58,0	26,0	60	328,5	315,5
19,5	146,0	120,75	80	420,0	413,5
40	238,5	219,0	99,8	507,0	515,0

1,6153 spec. Gew. = 95,2 Atome Ca Br

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	44,25	35,25	60	318,75	320,25
19,5	133,0	127,0	80	413,0	419,0
40	226,5	224,75	99,3	506,0	514,5

1,5160 spec. Gew. = 76,2 Atome Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	49,25	21,5	60	316,0	302,25
19,5	134,0	110,0	80	411,0	402,75
40	225,0	206,0	99,4	504,5	507,0

1,4018 spec. Gew. = 56,7 Atome Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	33,0	56,0	60	293,5	315,5
19,5	112,0	134,75	80	394,0	414,0
40	200,0	223,0	99,9	505,0	512,0

1,2820 spec. Gew. = 37,8 Atome Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	66,0	35,0	60	301,0	282,0
19,5	131,75	102,75	80	401,0	388,0
40	211,75	188,0	100,1	507,5	510,0

1,1406 spec. Gew. = 17,9 Atome Ca Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	79,0	63,5	60	283,0	274,75
19,5	122,5	109,0	80	390,75	384,75
40	194,0	183,0	99,7	509,0	513,5

- 1) Die in Klammern befindlichen Zahlen bedeuten die Gewichtstheile des wasserfreien Salzes, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sind und wurden alle diese Lösungen analysirt, wegen bei den anderen Lösungen der Gehalt an Salzatomen, wie früher, aus den spec. Gewichten abgeleitet wurde.

## Lösungen von Bromcadmium.

1,2570 spec. Gew. = 24,3 Atome Cd Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	121,5	141,5	19,5	176,0	196,5
19,5	52,75	48,75	80	368,0	366,75
40	136,5	134,5	99,6	509,0	510,0
60	242,0	240,0			

1,4430 spec. Gew. = 44,5 Atome Cd Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	47,0	80,25	40	224,0	254,0
19,5	122,5	155,5	60	342,0	366,5
40	131,25	113,0	99,6	510,0	509,0
80	372,0	360,5			

1,6413 spec. Gew. = 68,1 Atome Cd Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19°,5 C.	139,0	131,0	60	369,5	367,75
40	248,5	245,0			
40	107,25	97,5	100,2	503,5	503,5
80	358,25	353,75			

## Lösungen von Bromzink.

1,1849 spec. Gew. = 19,9 Atome (22,4) Zn Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	74,0	71,25	40	217,25	216,0
19,5	129,0	126,5	60	330,5	331,0
40	102,25	84,75	100,4	503,0	506,5
80	346,5	338,0			

1,3519 spec. Gew. = 41,2 Atome (46,4) Zn Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	60,0	56,25	40	258,25	256,75
19,5	146,0	143,5	60	387,0	386,5
60	192,75	193,75	100,7	504,0	509,5
80	337,0	340,0			

1,5276 spec. Gew. = 67,5 Atome (76,0) ZnBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	39,5	46,25	40	264,0	269,25
19,5	141,0	147,0	60	398,0	403,0
<hr/>					
60	204,5	198,0	100,4	507,0	512,5
80	350,5	344,5			

1,7082 spec. Gew. = 98,8 Atome (111,2) ZnBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	51,25	63,0	40	288,0	297,0
19,5	160,0	171,0	60	424,5	430,0
<hr/>					
60	202,0	210,5	100,4	505,0	509,5
80	346,0	354,25			

1,8525 spec. Gew. = 128,2 Atome (144,4) ZnBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	45,5	52,0	40	287,0	290,75
19,5	158,0	163,0	60	422,0	425,0
<hr/>					
60	208,0	209,0	100,0	499,0	502,0
80	349,5	351,0			

2,1027 spec. Gew. = 189,2 Atome (213,0) ZnBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	38,5	43,5	40	284,5	289,0
19,5	154,25	159,25	60	418,25	421,5
<hr/>					
60	225,0	222,0	100,2	504,0	506,5
80	363,0	359,0			

## Lösungen von Brommagnesium.

1,1561 spec. Gew. = 22,0 Atome (20,2) MgBr.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	103,25	103,0	60	292,25	291,25
19,5	143,25	143,0	80	393,5	391,0
40	209,0	209,0	100	508,0	510,5

1,2817 spec. Gew. = 42,3 Atome (38,9) Mg Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	101,25	126,25	60	306,0	317,25
19,5	154,25	177,0	80	399,0	403,25
40	225,0	242,75	100,1	502,5	501,5

1,3774 spec. Gew. = 58,6 Atome Mg Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	119,0	144,0	60	324,0	338,0
19,5	176,0	199,25	80	411,5	417,5
40	247,0	266,0	99,5	500,0	506,0

1,4748 spec. Gew. = 76,8 Atome Mg Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	151,0	147,5	60	349,0	345,75
19,5	209,0	206,0	80	427,5	423,75
40	277,0	274,0	99,8	507,0	509,0

1,5826 spec. Gew. = 99,4 Atome (91,5) Mg Br.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	165,0	169,25	60	357,0	359,75
19,5	223,0	227,0	80	429,0	432,0
40	289,0	292,25	100	505,0	506,5

## Lösungen von Jodkalium.

1,6822 spec. Gew. = 81,8 Atome KJ

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19,5 C.	81,25	77,0	80	397,5	392,5
40	182,0	177,25	99,8	509,0	513,0
60	287,0	282,0			

1,5144 spec. Gew. = 55,8 Atome KJ

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	23,5	29,5	60	316,5	320,5
19,5	109,5	114,5	80	432,5	434,5
40	210,0	214,25			
40	164,0	167,5	100	508,0	510,5

1,3445 spec. Gew. = 33,8 Atome KJ

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	17,0	18,0	60	291,0	290,0
19,5	92,0	92,0	80	408,0	407,0
40	186,0	186,0			

40	160,0	158,0	100,1	509,0	511,0
----	-------	-------	-------	-------	-------

1,1856 spec. Gew. = 17,0 Atome KJ

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	28,25	21,0	60	264,5	257,0
19,5	82,0	76,5	80	381,0	375,5
40	164,5	157,5	100	512,0	515,0

## Lösungen von Jodnatrium.

1,5942 spec. Gew. = 66,6 Atome NaJ

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	38,0	52,0	40	259,0	276,5
19,5	141,0	161,75			
40	135,0	140,0	80	378,5	379,0
60	254,0	257,0	99,8	507,0	506,5

1,4155 spec. Gew. = 43,0 Atome NaJ

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	18,25	26,0	40	224,25	230,0
19,5	114,5	121,0			
40	138,0	141,25	80	377,0	378,0
60	253,25	254,5	100	507,0	512,0

1,2234 spec. Gew. = 21,2 Atome NaJ.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	30,0	40,75	60	301,5	308,0
19,5	100,5	111,0	80	427,0	428,5
40	193,25	203,0			
40	147,5	147,0	99,2	505,0	506,5



1,7603 spec. Gew. = 92,0 Atome NaJ.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	49,25	32,0	40	272,0	260,5
19,5	156,0	141,0			
40	144,25	148,0	80	385,0	390,0
60	263,0	267,0	99,4	507,0	511,5

Die nachfolgende Tabelle enthält die Volumina der Salzlösungen, wie sie sich aus den vorstehenden Angaben berechnen und ist hierbei auch wieder wie früher das Volum bei 19° 5 C. als Einheit angenommen. In dieser Tabelle ist den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Salzatome, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten ist.*

## Sr Br

	20,7
0° C.	0,99436
19,5	1,00000
40	1,00799
60	1,01748
80	1,02859
100	1,04122

## Ca Br

	17,9	37,8	56,7	76,2	95,2	127,6
0° C.	0,99521	0,99308	0,99191	0,99119	0,99085	0,99076
19° 5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00752	1,00845	1,00900	1,00949	1,00969	1,00965
60	1,01671	1,01775	1,01845	1,01897	1,01920	1,01909
80	1,02767	1,02813	1,02853	1,02885	1,02896	1,02866
100	1,04016	1,03947	1,03917	1,03908	1,03881	1,03822

## Cd Br

	24,3	44,5	68,1
0° C.	0,99426	0,99226	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00872	1,01013	1,01122
60	1,01944	1,02172	1,02341
80	1,03216	1,03481	1,03690
100	1,04665	1,04942	1,05157

## Zn Br

	19,9	41,2	67,5	98,8	128,2	189,2
0° C.	0,99419	0,99120	0,98980	0,98913	0,98880	0,98842
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00906	1,01132	1,01228	1,01268	1,01281	1,01296
60	1,02052	1,02421	1,02561	1,02608	1,02620	1,02622
80	1,03421	1,03890	1,04042	1,04066	1,04056	1,04016
100	1,05011	1,05526	1,05640	1,05623	1,05573	1,05456

## Mg Br

	22,0	42,3	58,6	76,8	99,4
0° C.	0,99564	0,99451	0,99412	0,99394	0,99398
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00686	1,00709	1,00714	1,00702	1,00679
60	1,01531	1,01508	1,01480	1,01439	1,01376
80	1,02547	1,02420	1,02332	1,02237	1,02115
100	1,03715	1,03432	1,03249	1,03078	1,02881

## K J

	17,0	33,8	55,8	81,8
0° C.	0,99422	0,99231	0,99127	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00843	1,00959	1,01016	1,01022
60	1,01856	1,02017	1,02090	1,02085
80	1,03039	1,03195	1,03247	1,03202
100	1,04388	1,04500	1,04487	1,04376

## Na J

	21,2	43,0	66,6	92,0
0° C.	0,99272	0,99030	0,98934	0,98918
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00942	1,01104	1,01169	1,01179
60	1,02021	1,02264	1,02366	1,02382
80	1,03257	1,03514	1,03614	1,03621
100	1,04612	1,04840	1,04917	1,04887

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden mittelst graphischer Interpolation die Volumina abgeleitet, welche die Salzlösungen zeigen, wenn neben je 100 Gewichtstheilen Wasser die den einzelnen Columnen überschriebene, um eine constante Gröfse wachsende Anzahl von Salzatomen

in ihnen enthalten ist, und ist die Einrichtung der folgenden Tabellen ganz die der früheren (Bd. 105, S. 376).

## Ca Br

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99492	200	0,99292	116	0,99176	67	0,99109	27	0,99082
	508		708		824		891		918
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	765		853		909		955		970
40	1,00765	88	1,00853	56	1,00909	46	1,00955	15	1,00970
	919		931		946		949		950
60	1,01684	100	1,01784	71	1,01855	49	1,01904	16	1,01920
	1088		1034		1004		985		973
80	1,02772	46	1,02818	41	1,02859	30	1,02889	4	1,02893
	1234		1123		1056		1014		980
100	1,04006	65	1,03941	26	1,03915	12	1,03903	30	1,03873

## Sr Br

	20		40		60		30
0° C.	0,99446	196	0,99250	91	0,99159		0,99332
	554		750		841		668
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		1,00000
	794		890		941		849
40	1,00794	96	1,00890	51	1,00941		1,00849
	948		966		975		959
60	1,01742	114	1,01856	60	1,01916		1,01808
	1114		1068		1034		1088
80	1,02856	68	1,02924	26	1,02950		1,02896
	1267		1163		1100		1208
100	1,04123	36	1,04087	37	1,04050		1,04104

## Mg Br

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99582	122	0,99460	50	0,99410	17	0,99393	5	0,99398
	418		540		590		607		602
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	682		708		713		700		678
40	1,00682	26	1,00708	5	1,00713	13	1,00700	22	1,00678
	850		804		765		732		697
60	1,01532	20	1,01512	34	1,01478	46	1,01432	57	1,01375
	1030		922		847		788		737
80	1,02562	128	1,02434	109	1,02325	105	1,02220	108	1,02112
	1186		1028		910		829		764
100	1,03748	286	1,03462	227	1,03235	186	1,03049	173	1,02876

## Zn Br

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99418	285	0,99133	126	0,99007	59	0,98948	36	0,98912
	582		867		993		1052		1088
19,5	1,00006	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	908		1121		1214		1248		1268
40	1,00908	213	1,01121	93	1,01214	34	1,01248	29	1,01268
	1146		1286		1324		1338		1341
60	1,02054	353	1,02407	131	1,02538	48	1,02586	23	1,02609
	1370		1466		1484		1472		1458
80	1,03424	449	1,03873	149	1,04022	36	1,04058	9	1,04067
	1589		1635		1615		1582		1555
100	1,05013	495	1,05508	129	1,05637	3	1,05640	18	1,05622

## Cd Br

	20		40		60		30
0° C.	0,99481	218	0,99263				0,99359
	519		737				641
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		1,00000
	836		987		1089		918
40	1,00836	151	1,00987	102	1,01089		1,00918
	1053		1138		1208		1095
60	1,01889	236	1,02125	172	1,02297		1,02013
	1254		1306		1332		1288
80	1,03143	288	1,03431	198	1,03629		1,03301
	1448		1456		1470		1450
100	1,04591	296	1,04887	212	1,05099		1,04751

## Na J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99294	240	0,99054	106	0,98948	28	0,98920	2	0,98918
	706		946		1052		1080		1082
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	928		1088		1160		1176		1180
40	1,00928	160	1,01088	72	1,01160	16	1,01176	4	1,01180
	1072		1152		1186		1204		1200
60	1,02000	240	1,02240	106	1,02346	34	1,02380	0	1,02380
	1234		1248		1254		1244		1234
80	1,03234	251	1,03488	112	1,03600	24	1,03624	10	1,03614
	1360		1330		1310		1286		1250
100	1,04594	224	1,04818	92	1,04910	0	1,04910	46	1,04864

	20		40		60		80		30
0° C.	0,99378	190	0,99188	66	0,99122				0,99262
	622		812		878				738
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000		1,00000
	870		982		1020		1022		940
40	1,00870	112	1,00982	38	1,01020	2	1,01022		1,00940
	1022		1066		1076		1068		1048
60	1,01892	156	1,02048	48	1,02096	6	1,02090		1,01988
	1186		1172		1150		1118		1180
80	1,03078	142	1,03220	26	1,03246	38	1,03208		1,03168
	1336		1288		1230		1178		1314
100	1,04414	94	1,04508	32	1,04476	90	1,04386		1,04482

Die Schlusfolgerungen, wohin die vorstehenden Tabellen führen, sind wesentlich die bereits früher hervorgehobenen und mag daher hier auf jene verwiesen werden (Bd. 105, S. 380).

Aus den Werthen der vorstehenden Tabelle berechnen sich die Volumina, welche die Salzlösungen bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen, *wenn bei jeder dieser Temperaturen das Volum des lösenden Wassers als 100 angenommen wird*, wie folgt:

20 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Li Br	Na Br	K Br
0° C.	105,33	104,72	107,08
19,5	105,58	105,22	107,50
40	105,63 —	105,47	107,70
60	105,56	105,56 —	107,74 —
80	105,41	105,53	107,67
100	105,18	105,42	107,53

	Mg Br	Zn Br	Cd Br
0° C.	103,34	102,83	104,35
19,5	103,62	103,28	104,74
40	103,69 —	103,58	104,97
60	103,62	103,81	105,11
80	103,46	103,98	105,17
100	103,22	104,13	105,18

	Ca Br	Sr Br	Ba Br
0° C.	103,41	103,58	104,64
19,5	103,78	104,00	105,10
40	103,94 —	104,19	105,31
60	103,93	104,21 —	105,35 —
80	103,83	104,13	105,28
100	103,64	103,97	105,13

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst <sup>1)</sup>.

	Mg Br	* Zn Br	Cd Br
0° C.	105,22	104,91	106,77
19,5	105,58	105,54	107,30
40	105,67 —	105,97	107,63
60	105,57	106,29	107,81
80	105,35	106,54	107,90
100	105,02	106,71	107,92

	Ca Br	Sr Br	Ba Br
0° C.	105,34	105,63	107,21
19,5	105,84	106,18	107,80
40	106,05	106,43	108,08
60	106,06 —	106,47 —	108,14 —
80	105,92	106,36	108,05
100	105,66	106,13	107,84

- 1) Es folgen hiernächst die Volumina, welche die Lösungen von dem Concentrationsgrade 30 Atome bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen und welche in der vorangehenden Tabelle wegen Mangel an Raum nicht angeführt werden konnten.

30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Ca Br	Mg Br	Zn Br	Na J
0° C.	0,99377	0,99509	0,99255	0,99156
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00814	1,00698	1,01023	1,01020
60	1,01740	1,01524	1,02256	1,02142
80	1,02796	1,02495	1,03700	1,03382
100	1,03969	1,03597	1,05310	1,04726

## 40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Br	Zn Br	Cd Br
0° C.	107,22	107,22	109,27
19,5	107,64	108,00	109,92
40	107,74 —	108,55	110,33
60	107,62	108,93	110,56
80	107,34	109,21	110,68
100	106,93	109,41	110,70

	Ca Br	Sr Br	Ba Br
0° C.	107,35	107,83	109,91
19,5	107,96	108,48	110,62
40	108,22	108,78	110,96
60	108,23 —	108,83 —	111,04 —
80	108,06	108,69	110,93
100	107,74	108,41	110,67

## 60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Br	Zn Br	Cd Br
0° C.	111,48	112,24	
19,5	111,98	113,20	115,22
40	112,09 —	113,88	115,77
60	111,92	114,32	116,09
80	111,55	114,63	116,24
100	111,00	114,82	116,27

	Ca Br	Sr Br	Ba Br
0° C.	111,68	112,41	115,59
19,5	112,44	113,20	116,46
40	112,77	113,57	116,90
60	112,80 —	113,63 —	117,00 —
80	112,59	113,45	116,86
100	112,19	113,09	116,52

## 80 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Br	Zn Br	Cd Br
0° C.	115,92	117,43	
19,5	116,46	118,50	
40	116,56 —	119,25	
60	116,34	119,73	
80	115,89	120,04	
100	115,23	120,19	

## 100 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	Mg Br	Zn Br	Cd Br
0° C.	120,55	122,83	
19,5	121,10	124,00	
40	121,18 —	124,81	
60	120,91	125,31	
80	120,38	125,62	
100	119,62	125,75	

## Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	80 Ca Br	100 Ca Br	100 Li Br
0° C.	116,23	121,06	127,95
19,5	117,10	122,00	128,60
40	117,50	122,43	128,75 —
60	117,53 —	122,47 —	128,53
80	117,29	122,20	128,05
100	116,82	121,67	127,35

## 20 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	LiJ	NaJ	KJ
0° C.		106,76	108,92
19,5		107,36	109,44
40		107,70	109,72
60		107,85	109,83 —
80		107,89 —	109,82
100		107,82	109,72

## 30 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	LiJ	NaJ	KJ
0° C.		110,33	113,58
19,5		111,10	114,26
40		111,55	114,63
60		111,77	114,77 —
80		111,81 —	114,75
100		111,71	114,62



## 40 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	LiJ	NaJ	KJ
0° C.		113,98	118,37
19,5		114,90	119,16
40		115,44	119,60
60		115,70	119,76 —
80		115,76 —	119,74
100		115,64	119,57

## 60 Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	LiJ	NaJ	KJ
0° C.		121,61	128,24
19,5		122,72	129,18
40		123,39	129,70
60		123,70	129,90 —
80		123,77 —	129,84
100		123,61	129,58

## Atome in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst.

	80 NaJ	80 KJ	100 NaJ
0° C.	129,36		137,18
19,5	130,58	139,24	138,48
40	131,31	139,81	139,26
60	131,67	140,00 —	139,64
80	131,73 —	139,90	139,68 —
100	131,53	139,55	139,43

Was früher hinsichtlich der Lage des größten Volums bei den Chlortüren beobachtet wurde, gilt also auch, den vorstehenden Zahlen zufolge, von den entsprechenden Bromtüren und, wenn man diese mit jenen vergleicht, so liegt das Maximum bei beiden entweder bei einer nahezu gleichen, oder es liegt bei den Chlortüren bei einer niedrigeren Temperatur als bei den entsprechenden Bromtüren.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnet sich die Modification des mittleren Volums  $\left(\frac{h-m}{h}\right)$  für die verschiedenen Temperaturen wie folgt:

$h = \left( \frac{\text{Li} + \text{K}}{2} \right) \text{Br}$			$h = \left( \frac{\text{Mg} + \text{Cd}}{2} \right) \text{Br}$			$h = \left( \frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2} \right) \text{Br}$		
$m = \text{Na Br}$			$m = \text{Zn Br}$			$m = \text{Sr Br}$		
0° C.	+ 0,0140		+ 0,0098			+ 0,0043	(20)	1)
19,5	124		86			42		
40	112		72			42		
60	102		53			41		
80	95		32			41		
100	88		7			40		
0° C.	+ 0,0194		+ 0,0102			+ 0,0061	(30)	
19,5	175		85			60		
40	158		64			59		
60	145		37			59		
80	136		8			58		
100	127		— 0,0023			58		
0° C.			+ 0,0095			+ 0,0074	(40)	
19,5	+ 0,0219		72			74		
40	200		44			74		
60	184		15			73		
80	172		— 0,0018			74		
100	162		55			73		
0° C.						+ 0,0108	(60)	
19,5			+ 0,0035			109		
40			4			110		
60			— 0,0028			111		
80			65			111		
100			104			111		

Wie bei den entsprechenden Chlorüren, so vermindert sich also auch hier wieder die Modification des mittleren Volums bei allen drei Triaden, wenn die Temperatur gesteigert wird, und entspricht auch die so verschiedene Abnahme dieser Modification genau wieder der bei den Chlorüren beobach-

1) Die in Klammern befindlichen Zahlen bezeichnen den Concentrationsgrad der Salzlösungen, die Anzahl der Atome also, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sind.

teten. Es ist indefs nicht zu übersehen, dafs in einem der vorstehenden Fälle ein Minimum der Modification erreicht ist, dort nämlich wo  $m = \text{SrBr}$  ist und zwar zwischen den Concentrationsgraden 40 und 60. Bei den entsprechenden Chlorüren, wo also  $m = \text{SrCl}$  ist, konnte die Modification, der Löslichkeitsverhältnisse wegen, nicht bis zu dem Concentrationsgrade 60 verfolgt werden. Es ist indefs schon aus den Zahlen, welche früher für den Concentrationsgrad 30 beobachtet wurden und mehr noch aus denen, welche weiter unten S. 135 für den Concentrationsgrad 40 sich berechnen, sehr wahrscheinlich, dafs die Modification  $\text{SrCl}$  entweder schon bei dem Concentrationsgrade 40 oder doch wenigstens ganz in dessen Nähe ebenfalls ein Minimum haben wird.

Vergleicht man nun ferner mit einander die homologen Glieder der drei Triaden, so berechnet sich die Modification des mittleren Volums ( $\frac{h-m}{h}$ ) für die verschiedenen Temperaturen wie folgt:

	$h = \left(\frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2}\right) \text{Br}$	$h = \left(\frac{\text{Na} + \text{Sr}}{2}\right) \text{Br}$	$h = \left(\frac{\text{K} + \text{Ba}}{2}\right) \text{Br}$
	$m = \text{MgBr}$	$m = \text{ZnBr}$	$m = \text{CdBr}$
0° C.	+ 0,0099	+ 0,0127	+ 0,0143 (20)
19,5	101	127	147
40	104	119	144
60	107	102	135
80	111	81	123
100	114	54	108
0° C.	+ 0,0140	+ 0,0149	+ 0,0209 (30)
19,5	145	145	211
40	149	132	204
60	154	109	193
80	158	79	177
100	163	45	156
			9*

0° C.	+ 0,0174	+ 0,0160	
19,5	181	152	+ 0,0273 (40)
40	187	134	264
60	192	108	250
80	198	73	230
100	204	33	205

0° C.	+ 0,0231	+ 0,0164 (60)	
19,5	241	154	
40	249	132	
60	258	103	
80	266	66	
100	275	23	

$$h = \left( \frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2} \right) \text{Br} \text{ und } m = \underline{\text{Mg}} \text{Br}$$

0° C.	+ 0,0277 (80)	+ 0,0318 (100)
19,5	290	335
40	304	351
60	315	366
80	326	379
100	336	393

Wie früher die Modification MgCl, so ist es auch jetzt wieder die Modification MgBr, welche durch das ganze Temperaturintervall 0 bis 100° hindurch mit steigender Temperatur gleichfalls zunimmt. Die beiden anderen Modificationen ZnBr und CdBr dagegen erreichen am Anfange des besagten Temperaturintervalls ein positives Maximum und nehmen bei steigender Temperatur wieder ab, verhalten sich hier also wieder gerade so, wie die entsprechenden Modificationen ZnCl und CdCl in dem ganzen Intervall 0 bis 100°. Indem also das Atom Cl durch Br substituiert wird, werden die Maxima der Modification etwas verschoben und zwar, soweit man wenigstens bisher schliessen kann, gleichmäÙig, sie liegen bei höheren Temperaturen. Die Maxima der Modification werden überdies auch noch verschoben durch Aenderungen der Concentration, wie es die Modifi-

cationen ZnBr und CdBr der vorstehenden Tabelle deutlich zeigen.

Wenn man nun noch die beiden Salzatome NaJ und KJ in Betracht zieht, so berechnet sich die Modification des mittleren Volums ( $\frac{h-m}{h}$ ) für die verschiedenen Temperaturen wie folgt:

	$h = \text{Na} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$	$h = \text{K} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$
	$m = \text{NaBr}$	$m = \text{KBr}$
0° C.	+ 0,0033	
19,5	34	+ 0,0019 (20)
40	36	20
60	37	22
80	39	24
100	40	26
0° C.	+ 0,0050	
19,5	46	+ 0,0023 (30)
40	47	26
60	50	28
80	52	30
100	54	32
0° C.		
19,5	+ 0,0057	+ 0,0030 (40)
40	58	34
60	60	35
80	64	38
100	67	41

Den vorstehenden Zahlen zufolge zeigt auch die Modification NaBr in der Nähe von 0° ein positives Minimum, welches auch wieder je nach dem Concentrationsgrade bei etwas verschiedenen Temperaturen liegt. Es ist weiter aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich, daß die regelmäßige Aufeinanderfolge der Volumscurven, wie sie früher für 19°,5 C. dargestellt wurde, bei höheren Temperaturen auch

wieder nicht nur nicht gestört wird, sondern dafs, wie früher das Mittelglied ZnCl, so auch jetzt wieder das entsprechende Mittelglied ZnBr zwischen seine beiden homologen Seitenglieder NaBr und SrBr in höheren Temperaturen schon bei niedern Concentrationsgraden tritt.

Um nun leicht übersehen zu können, welche Aenderungen die Modification des mittlern Volums einerseits durch Aenderungen der Concentration, andererseits durch Aenderungen der Temperatur erleidet, wäre für jeden der Concentrationsgrade 20, 40, 60, 80 und 100 Atome eine besondere Figur zu entwerfen, welche die jedesmaligen durch die Aenderungen der Temperatur verursachten Aenderungen der Modification darstellt. Diese fünf Figuren werde ich erst dem Schlusse der ganzen Versuchsreihe begeben und begnüge mich hier damit, einstweilen nur eine derselben mitzutheilen, nämlich die für den Concentrationsgrad 40. In dieser Fig. 19 Taf. II sind die Temperaturen durch Abscissen und die diesen entsprechenden Modificationen durch Ordinaten dargestellt. Die einzelnen Curven sind bezeichnet blofs durch das aus der Vereinigung der halbirtten Seitenglieder resultirende Mittelglied <sup>1)</sup>).

- 1) Es folgen hiernächst noch die Aenderungen des Volums, welche die Lösung von 40 Atomen BaCl durch Aenderungen der Temperatur erleidet und die daraus berechneten relativen Volumina, Zahlen, welche bisher noch nicht angeführt wurden, weil der Concentrationsgrad von 40 Atomen etwas ausserhalb der Beobachtungsgränzen liegt, die aber doch wohl noch ebenso zuverlässig sind, wie die andern, und daher der Vollständigkeit wegen hier nachgetragen werden.

40 Atome BaCl

19°,5 C.	1,00000	106,58
40	1,00868	106,85
60	1,01825	106,89 —
80	1,02868	106,73
100	1,04030	106,46

Aus den vorstehenden und frühern Zahlen berechnen sich für die beiden Modificationen SrCl und CdCl die folgenden Werthe:

Es wird in dieser Figur sogleich auffallen, daß die Curven der Bromüre immer ziemlich parallel neben denen der entsprechenden Chlörüre verlaufen, wohingegen die anderen Curven öfters Kreuzungspunkte beobachten lassen. Von wesentlichen Kreuzungspunkten finden sich in der Figur selbst oder dicht an ihren Gränzen im Ganzen fünf und ist hierbei nicht zu übersehen, daß der Kreuzungspunkt je zweier Bromüre immer rechts von dem entsprechenden Kreuzungspunkte der entsprechenden Chlörüre liegt. In dieser Hinsicht können hervorgehoben werden die beiden in der Figur näher bezeichneten Kreuzungspunkte (Mg Cd) Cl und (Mg Cd) Br; ferner die beiden Kreuzungspunkte (Zn Sr) Cl und (Zn Sr) Br; ferner die beiden Kreuzungspunkte (Mg Zn) Cl und (Mg Zn) Br und könnten endlich auch noch genannt werden die beiden Kreuzungspunkte (Zn Sr) Cl und (Zn Sr) Br. Alle genannten Kreuzungspunkte sind der Art, daß sie die Gränztemperaturen bezeichnen, oberhalb welcher für den Concentrationsgrad 40 der Fall eintritt, daß von den folgenden achtzehn Modificationen (Bd. 104, S. 146 und Bd. 105, S. 394)

40 Sr Cl und 40 Cd Cl

19°,5 C.	+ 0,0037	+ 0,0245
40	36	235
60	37	217
80	37	191
100	37	162

Es folgen hiernächst ferner noch die Werthe der beiden Modificationen Mg Cl und Zn Cl für den Concentrationsgrad von ebenfalls 40 Atomen, wie sie aus den bereits früher angeführten Zahlen sich berechnen:

40 Mg Cl und 40 Zn Cl

0° C.	+ 0,0196	
19,5	202	+ 0,0095
40	207	69
60	213	37
80	219	- 0,0001
100	225	41

<u>Na</u> J	<u>Na</u> Br	<u>Na</u> Cl	V — — V	<u>Mg</u> J	<u>Mg</u> Br	<u>Mg</u> Cl
<u>Zn</u> J	<u>Zn</u> Br	<u>Zn</u> Cl		<u>Zn</u> J	<u>Zn</u> Br	<u>Zn</u> Cl
<u>Sr</u> J	<u>Sr</u> Br	<u>Sr</u> Cl		<u>Cd</u> J	<u>Cd</u> Br	<u>Cd</u> Cl

alle bisher untersuchten (12) sich durch das zwischenliegende einfache Schema darstellen lassen, in welchem die feine horizontale Linie die drei kleinsten Werthe bezeichnet, die in den verticalen Columnen auf die Mitte fallen, die grobe verticale Linie dagegen die drei größten Werthe, die in den horizontalen Columnen auf die Mitte fallen, in welchem endlich die Zeichen

kleiner < größer

angeben, wie sich die Seitenwerthe der verticalen oder die der horizontalen Columnen zu einander verhalten. Oberhalb 100°, bei welcher Temperatur der letzte der genannten Kreuzungspunkte liegt, gilt also, bis auf eine einzige Ausnahme, das vorstehende Schema für beide nebenstehende ganz allgemein. Soll die erwähnte Ausnahme verschwinden, so müssen oberhalb 100° die Curven MgCl und MgBr sich kreuzen. Wie früher hervorgehoben wurde, ersetzen sich gesteigerte Temperatur und gesteigerte Concentration gegenseitig, allein bei dem Concentrationsgrade 100 und der Temperatur 100° C. ist der Kreuzungspunkt der Curven MgCl und MgBr noch lange nicht erreicht. Dieser so weit nach rechts verschobene Kreuzungspunkt ist jedenfalls merkwürdig, da er zwei Curven betrifft, welche sich von den andern insofern wesentlich unterscheiden, als sie von der Abscissenaxe ablaufen, während letztere entweder dieser parallel oder ihr zulaufen. Wenn man annimmt, daß die Lage der Maxima und Minima der Modification bei den entsprechenden Chlortüren und Bromüren eine ähnliche ist, wie sie so eben für die entsprechenden Kreuzungspunkte hervorgehoben wurde, so daß also die der letzteren rechts von denen der erstern liegen, wie etwa die beistehende



Figur veranschaulicht, so möchte sich die besprochene Aus-



nahme wohl in genügender Weise erklären. Für diese Erklärungsweise spricht schon der Umstand, daß bei einzelnen Bromüren Maxima (Zn Br und Cd Br) der Modification bei Temperaturen erscheinen, bei welchen die entsprechenden Chlorüre schon eine Abnahme der Modification zeigen.

Es verdient hier auch noch hervorgehoben zu werden, daß Fig. 19 Taf. II noch ein zweites Curvenpaar aufzuweisen hat, welches ebenfalls von der Abscissenaxe abläuft und in welchem die Aufeinanderfolge der Curven insofern mit der des andern Curvenpaares übereinstimmt, als in beiden die Curven der leichtern Atome Mg Cl und Na Br über denen der schwerern Atome Mg Br und K Br verlaufen; so daß also bisheran noch allgemein bei Curven, welche mit der Abscissenaxe parallel oder ihr zulau- fen, die Curve des schwereren Atoms von der Abscissenaxe am weitesten absteht, bei Curven dagegen, welche von der Abscissenaxe ablaufen, die des leichtern Atoms, wie es durch die vorstehende Zeichnung veranschaulicht wird.

Um nun zu dem letzten Punkte der frühern Abhandlung überzugehen, den Curven des arithmetischen Mittels nämlich, so lassen sich aus den bereits vorliegenden Zahlen deren vier construiren. Ihr Verlauf, sowie ihre relative Lage sind in Fig. 20 Taf. II dargestellt, woselbst die Temperaturen durch Abscissen, und die Concentrationsgrade, bei welchen für diese Temperaturen die Modification Null ist, durch Ordinaten ausgedrückt sind; eine Figur, welche ebensowohl durch den Parallelismus der Curven entsprechender Chlorüre und Bromüre bemerkenswerth ist, als auch dadurch, daß ein und dasselbe Chlorzink (Zn Cl und Zn Cl) oder ein und dasselbe Bromzink (Zn Br und

ZnBr) zwei so sehr verschiedene Curven des arithmetischen Mittels darbieten, je nachdem das Mittelglied Zn aus den Seitengliedern Mg und Cd oder aus den homologen Gliedern Na und Sr entstanden ist.

Die Curven des arithmetischen Mittels verdienen insofern wohl ganz besonders hervorgehoben zu werden, als es doch ein weit verbreitetes Naturgesetz ist, daß chemische Verbindungen um so leichter getrennt werden können, je weniger innig dieselben sind, mit anderen Worten, je weniger deren physikalische Eigenschaften sich von denen unterscheiden, welche sich als Mittel aus denen der Componenten berechnen. Sollte es je gelingen, ein Mittelglied in seine beiden Seitenglieder zu zerlegen, so wird dieß jedenfalls am ehesten bei einer Temperatur geschehen, bei welcher zunächst die Modification des mittleren Atomgewichts Null ist (Bd. 104, S. 153) und sind es alsdann weiter gerade die Curven des arithmetischen Mittels, welche Aufschluß geben können über eine Menge verschiedener Umstände, deren Zusammentreffen die Zersetzung des Mittelgliedes begünstigen kann. Wüßte man z. B., daß die Modification des mittleren Atomgewichts Zn, welche bei gewöhnlicher Temperatur  $+0,041$  beträgt, daß diese mit abnehmender Temperatur ebenfalls abnimmt, so würde man aus den Curven der Figur 20 entnehmen können, daß das Mittelglied Zn, mit Cl oder Br verbunden, bei dieser niederen Temperatur um so leichter in seine beiden Seitenglieder zerfallen wird, je geringer die Wassermenge, mit welcher das Salz verbunden ist und wäre die nächste Aufgabe alsdann die, zu entscheiden, ob die für andere physikalische Eigenschaften construirten Curven des arithmetischen Mittels ebenfalls zu demselben Resultate führen.

Es giebt bekanntlich Fälle, wo die Modification des mittleren Atomgewichts bei weitem kleiner ist als die vorgenannte und gewinnen solche Fälle um so mehr an Interesse, je mehr die Modification sich dem Werthe Null nähert, da es jedenfalls schwer seyn wird, über die Aenderungen, wel-

che die Modification des mittleren Atomgewichts durch Aenderungen der Temperatur erleidet, experimentell etwas festzustellen. Die Modification Sr ist bei gewöhnlicher Temperatur nur  $+ 0,010$ , die Modification Na nur  $- 0,007$ . Von allen Fällen, wo erstlich die Atomgewichte hinreichend festgestellt sind und wo ferner auch wohl nicht zu bezweifeln ist, daß die Atome wirklich eine Triade bilden, ist die Modification des mittleren Atomgewichts bisher noch am kleinsten da, wo  $\frac{Hg + Ag}{2}$  sich zu Pb verbinden, sie beträgt nämlich nur  $+ 0,003$ .

Was für die Zerlegung der Mittelglieder die Curven des arithmetischen Mittels sind, eben das sind für die Wiedervereinigung der Seitenglieder die jenen ganz entsprechend construirten Curven der Maxima der Modification. Die Curven der Maxima, welche bisher innerhalb der Beobachtungsgrenzen oder dicht dabei gefunden wurden, sind Zn Br, Cd Br und wahrscheinlich auch Cd Cl. Die erste dieser Curven befindet sich auch unter denen des arithmetischen Mittels.

Neben der vorliegenden ist nun noch eine andere ihr ganz genau entsprechende Versuchsreihe anzustellen, wo nämlich die in Betracht gezogenen Seitenglieder die früheren sind, die früheren Mittelglieder dagegen durch andere ersetzt werden, nämlich durch die halbirte Atomenmenge der Seitenglieder. Es unterscheiden sich alsdann in der Formel  $\frac{h-m}{h}$  die Größen  $h$  und  $m$  nur insoweit, als  $h$  die Intensitäten der physikalischen Eigenschaften vor der Vermischung,  $m$  dagegen dieselben nach der Vermischung der beiden Seitenglieder bezeichnen. Die in dieser Weise erhaltenen Curven des arithmetischen Mittels und der Maxima der Modification werden sich hin und wieder den entsprechenden frühern nähern und somit auch wieder Verhältnisse andeuten, welche einer Zerlegung der Mittelglieder und einer Wiedervereinigung der Seitenglieder nur günstig seyn können.

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung wurden auch bereits einzelne Versuche angestellt, um Aufschluß zu er-

langen über die Gröfse der Fehlerquelle, welche dadurch verursacht wird, dafs einzelne Salzlösungen, wie namentlich die der Magnesia- und Zinksalze, basische Salze in mehr oder weniger merklicher Menge aufzulösen vermögen, eine Fehlerquelle welche die Darstellungsweise der Salzlösungen mit sich bringt und welche durch blofses UmkrySTALLISIREN wohl nur schwerlich und vielleicht nur durch ANALYSIREN und ABSÄTTIGEN gänzlich zu beseitigen seyn möchte <sup>1)</sup>. In den Lösungen wurde der Gehalt an Chlor und Brom aus dem Gewichte des mittelst Silbersolution präcipitirten und geschmolzenen Chlor- und Bromsilbers berechnet. Das Magnesium und das Zink wurden als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia und als kohlen-saures Zinkoxyd präcipitirt und wurden dabei die gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln angewandt. Die in dieser Weise gewonnenen Resultate sind nun folgende:

Die Lösung von Chlormagnesium, welche bei den Ausdehnungsversuchen der frühern Abhandlung als Ausgangspunkt diente, nämlich die von 33,4 Atomen, enthält neben 100 Atomen Chlor 103,7 Atome Magnesium. Die drei andern, durch langsames Eindampfen der vorstehenden dargestellten Lösungen, miteinander vermischt, ergaben neben 100 Atomen Chlor 104,1 Atome Magnesium. Das Mittel ist 100 Atome Chlor neben 103,9 Atomen Magnesium.

Die Lösung von Brommagnesium, welche bei den Versuchen der vorliegenden Abhandlung als Ausgangspunkt diente, ergab neben 100 Atomen Brom 107,0 Atome Magnesium. Die am meisten concentrirte Lösung dagegen ergab neben 100 Atomen Brom nur 106,0 Atome Magnesium. Das Mittel ist 100 Atome Brom neben 106,5 Atome Magnesium.

Die drei ersten der vorstehenden Lösungen von Bromzink enthielten der Reihe nach neben 100 Atomen Brom 104,6 und 101,3 und 103,8 Atome Zink. Das Mittel aus

1) Die letztere Methode wurde deshalb nicht angewandt, weil ich fürchtete, die Lösungen möchten beim Concentriren doch wieder etwas basisch werden.

diesen drei Beobachtungen ist 100 Atome Brom neben 104,2 Atomen Zink.

Behufs der Correctionen müssen nun weiter noch bekannt seyn die Volumina, welche die Lösungen der reinen Säuren bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen. Was ich bisher hinsichtlich der Chlorwasserstoffsäure beobachtet habe, ist hiernächst angegeben.

#### Lösungen von Chlorwasserstoffsäure

1,1010 spec. Gew. = 69,8 Atome (25,5) u. r. V. = 113,96 <sup>1)</sup>).

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	45,25	51,0	60°	299,0	300,0
19,5	121,25	126,5	80	398,5	397,25
40	208,0	211,0	100	504,75	505,0

1,0704 spec. Gew. = 45,5 Atome (16,6) u. r. V. = 108,94.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	74,25	75,0	60°	296,5	296,25
19,5	133,0	135,0	80	397,0	395,75
40	209,5	210,0	100,2	509,0	510,5

1,0401 spec. Gew. = 24,3 Atome (8,9) u. r. V. = 104,66.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	79,0	84,25	60°	275,0	278,0
19,5	119,0	125,75	80	380,0	381,0
40	188,0	192,5	100,3	503,0	504,75

1,1608 spec. Gew. = 127,7 Atome (46,6) u. r. V. = 126,30.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	25,75	47,0	40°	235,0	249,5
19,5	128,25	146,0	60	339,5	352,0

1,1330 spec. Gew. = 98,2 Atome (35,8) u. r. V. = 119,90.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	26,75	12,0	60°	310,0	298,0
19,5	117,0	103,0	80	409,5	399,5
40	214,0	201,0	99,9	508,0	514,5

1) Die letzte Zahl bedeutet das relative Volum der Lösung, das des lösenden Wassers als 100 angenommen.

In den vorstehenden Lösungen wurde der Gehalt an Chlor bestimmt wie früher in den Lösungen der Chlorüre.

Die nächstfolgende Tabelle enthält die Volumina der verschiedenen Concentrationsgrade wie sie sich aus den vorstehenden Angaben berechnen und ist auch wieder den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Säureatome*, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten ist.

	HCl				
	24,3	45,5	69,8	98,2	127,7
0° C.	0,99557	0,99379	0,99221	0,99079	0,98982
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00707	1,00781	1,00877	1,00990	1,01063
60	1,01588	1,01665	1,01794	1,01969	1,02108
80	1,02639	1,02676	1,02791	1,02986	
100	1,03855	1,03801	1,03867	1,04059	

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden mittelst graphischer Interpolation die Volumina abgeleitet, welche die Lösungen der Salzsäure zeigen, wenn neben je 100 Gewichtstheilen Wasser die den einzelnen Columnen überschriebene Anzahl von Säureatomen in ihnen enthalten ist.

HCl									
	20		40		60		80		100
0° C.	0,99602	178	0,99424	138	0,99286	118	0,99168	96	0,99072
	398		576		714		832		928
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	692		762		834		921		998
40	1,00692	70	1,00762	72	1,00834	87	1,00921	77	1,00998
	886		880		902		941		980
60	1,01578	64	1,01642	94	1,01736	126	1,01862	116	1,01978
	1062		1018		1000		994		1020
80	1,02640	20	1,02660	76	1,02736	120	1,02856	142	1,02998
	1244		1140		1090		1068		1078
100	1,03884	84	1,03800	26	1,03826	98	1,03924	152	1,04076

Aus den Werthen der vorstehenden Tabelle berechnen sich die Volumina, welche die Lösungen der Salzsäure bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen, *wenn bei jeder die-*

ser Temperaturen das Volum des lösenden Wassers als 100 angenommen wird, wie folgt:

Atome HCl					
	20	40	60	80	100
0° C.	103,54	107,36	111,29	115,26	119,34
19,5	103,80	107,82	111,92	116,06	120,28
40	103,88 —	107,98 —	112,17 —	116,42	120,74
60	103,85	107,94	112,14	116,44 —	120,81 —
80	103,72	107,75	111,93	116,21	120,60
100	103,53	107,46	111,57	115,81	120,19

Aus den Werthen der vorstehenden Tabelle und denen, welche früher für die entsprechenden Concentrationsgrade der Lösungen von Mg Cl angeführt wurden, berechnen sich mittelst einfacher Proportion für die Lösungen des vollkommen neutralen Chlormagnesiums die folgenden Werthe:

Atome Mg Cl neutral.					
	20	40	60	80	100
0° C.	101,81	104,23	106,91	109,90	113,02
19,5	102,03	104,55	107,28	110,30	113,45
40	102,05	104,57	107,29	110,31	113,43
60	101,95	104,40	107,07	110,03	113,12
80	101,79	104,09	106,66	109,54	112,56
100	101,53	103,67	106,09	108,87	111,81

Combinirt man endlich diese Werthe mit denen, welche früher für die Lösungen von Li Cl und Ca Cl gefunden wurden <sup>1)</sup>, so erhält man für die Modification des mittleren Volums  $\left(\frac{h-m}{h}\right)$  folgende Werthe:

- 1) Sollten auch die Werthe dieser beiden Salzlösungen noch Correctionen erfahren, so können diese jedenfalls nur sehr gering seyn und werden dadurch die nachfolgenden Werthe der Modification den frühern nur genähert.

$$h = \left( \frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2} \right) \text{Cl} \text{ und } m = \underline{\text{MgCl}}$$

	20	40	60	80 <sup>1)</sup>	100 Atome
0° C. + 0,0098	+ 0,0185 + 0,0262				
19,5	101	190	269	+ 0,0330	+ 0,0386
40	104	195	277	340	400
60	107	200	284	350	412
80	108	206	291	360	426
100	113	211	300	372	440

Wenn man die vorstehenden Zahlen mit den früheren vergleicht, so sind, wie früher bei den Lösungen von Brom- und Jodlithium, so auch hier die Correctionen eigentlich nur untergeordneter Natur, indem keines der Hauptresultate dadurch eine Aenderung erleidet, sondern lediglich einzelne Curven und deren Kreuzungspunkte um etwas verschoben werden.

Ob und in wie weit ferner die vorliegenden Erfahrungen geeignet sind, die Stellung anzugeben, welche das Atom H den bisher behandelten gegenüber einnimmt, dieser Punkt mag hier noch kurz erörtert werden. Es wird hierbei von der schon früher (Bd. 101, S. 291) geäußerten Ansicht ausgegangen, daß die sogenannten Elemente sich nach ganzen Potenzen von Drei gruppieren und daß dieselben einander um so näher stehen, je ähnlicher ihre physikalischen Eigenschaften und je schwächer die Verbindungen sind, welche sie miteinander eingehen.

Daß das Atom H keineswegs eines der 27 Atome ist, welche mit Chlor und den zugehörigen Atomen einen Würfel

- 1) Es folgen hiernächst noch einzelne relative Volumina, welche früher noch nicht angeführt wurden:

	Atome Li Cl			Atome Ca Cl		
	20	40	80	20	40	80
0° C.	103,58	107,60		102,06	104,79	111,13
19,5	103,76	107,86	116,28	102,38	105,28	111,86
40	103,76	107,84	116,23	102,49	105,46	112,15
60	103,65	107,64	115,91	102,46	105,42	112,13
80	103,47	107,32	115,39	102,34	105,23	111,87
100	103,24	106,90	114,74	102,15	104,90	111,41



bilden, dafür spricht ebensowohl die so geringe Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften, als auch die so innige Verwandtschaft, welche man zwischen dem Wasserstoff und den Gliedern dieser Gruppe beobachtet. Aus denselben Gründen kann der Wasserstoff auch nicht dem Würfel angehören, welcher von den Atomen O, S und den zugehörigen gebildet wird und möchte er daher einstweilen von den bekannten am ehesten noch dem Würfel zuzutheilen seyn, dem auch das Zink und die ihm ähnlichen Atome angehören. Welche Stelle er in diesem Würfel wohl einnehmen könnte, ist eine weitere, jedenfalls etwas verwickelte Frage. Als leichtestes aller bisher bekannten Elemente würde der Wasserstoff jedenfalls am ehesten einer Seitenebene dieses Würfels zuzutheilen seyn, und die Ebene welche das Zink und die zugehörigen Atome ausfüllen, wäre alsdann entweder die Mittelebene oder die schwerere Seitenebene. Als leichtestes aller bisher bekannten Elemente würde der Wasserstoff ferner in dieser Ebene einstweilen wohl nur die Stelle einnehmen können, welche in der parallelen Ebene das Lithium einnimmt und wäre daher wohl zunächst zuzusehen, ob der Wasserstoff sich zu dem Atome Li in ähnlicher Weise verhält, wie dieses zu seinen homologen Atomen Mg und Ca.

Die Lösungen von LiCl haben zunächst ein relativ größeres Volum, als die Lösungen der beiden schwereren homologen Atome MgCl und CaCl bei gleichen Concentrationsgraden und gleichen Temperaturen. Dieses Verhältniß wurde bei allen bisher untersuchten Concentrationsgraden und Temperaturen beobachtet. Dem entsprechend haben, wenn auch nicht bei den niedrigern Concentrationsgraden und den niedrigeren Temperaturen, so doch wenigstens bei etwas höheren Concentrationsgraden und etwas höheren Temperaturen, auch die Lösungen von HCl ein relativ größeres Volum, als die Lösungen des schwereren Atoms LiCl, wie man sich durch den Vergleich der vorstehenden und früherer Zahlen leicht überzeugen kann. Hinsichtlich der Lage des größten Volums dagegen verhält sich das Atom HCl zu

dem schwereren Atome Li Cl anders als dieses zu den schwereren Atomen Mg Cl und Ca Cl, sofern nämlich dort das leichteste Atom das grösste Volum bei der höhern, hier dagegen bei der niedrigeren Temperatur zeigt. Dieser letztere Punkt möchte übrigens wohl nicht von so grosser Bedeutung seyn, da die grössten Volume der beiden Atome Li Cl und Mg Cl bei höheren Concentrationsgraden sich merklich einander nähern. Ueberhaupt werden wohl zwei einzelne Erscheinungen, wie die vorstehenden, welche durch Aenderungen der Concentration und Temperatur so ganz verschieden seyn können, nicht hinreichen, die vorliegende Frage zu entscheiden und mag es daher genügen, selbige hier nur hervorgehoben zu haben, um sie vielleicht später neben andern zu diesem Zwecke benutzen zu können.

### VIII. *Ueber das Verhalten der Weingeistflamme in elektrischer Beziehung; von W. G. Hankel.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus den Berichten der K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1859)

**T**rotz der zahlreichen bis jetzt über das Verhalten der Flammen und der glühenden Körper in elektrischer Beziehung veröffentlichten Arbeiten sind doch unsere Kenntnisse der meisten dieser Vorgänge noch sehr mangelhaft und lassen uns namentlich über den eigentlichen Grund derselben im Unklaren. Die Wichtigkeit eines genauen Verständnisses dieser oft sehr auffallenden Erscheinungen für die Elektrizitätslehre hat mich veranlasst, dieselben seit einer Reihe von Jahren einer speciellen Prüfung zu unterwerfen, und ich gebe mir heute die Ehre, der mathematisch-physischen Klasse der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften als vierte Abhandlung <sup>1)</sup> in der Reihe meiner elektrischen Untersu-

<sup>1)</sup> Abhandl. d. königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften Bd. VII.

chungen eine Zusammenstellung der in Bezug auf die Wein-  
geistflamme erhaltenen Resultate vorzulegen, indem ich die  
Erörterung der bei anderen Flammen und bei blofs glimmen-  
den Körpern auftretenden Vorgänge einer späteren Mitthei-  
lung vorbehalte.

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in zwei Haupttheile:  
der erste umfaßt die Untersuchungen über die in der Wein-  
geistflamme beobachteten elektrischen Spannungen und  
Ströme, während der zweite sich mit den Leitungsverhält-  
nissen der Flammen, namentlich mit der von P. Erman  
entdeckten sogenannten unipolaren Leitung beschäftigt.

Ich glaube aussprechen zu dürfen, dafs es mir gelungen  
ist, in beiden Beziehungen die Erscheinungen auf die wahren  
Ursachen zurückgeführt zu haben, und bei der dadurch  
gewonnenen Einfachheit der erhaltenen Resultate wird es  
möglich seyn, in der Kürze eine verständliche Darstellung  
derselben zu geben.

Zur Beobachtung und Messung der elektrischen Span-  
nungen dienfe mein Elektrometer <sup>1)</sup>, und zu gleichem Zwecke  
bei den Strömen ein sehr empfindliches Galvanometer mit  
9960 Windungen und einem mit Spiegelvorrichtung verse-  
henen astatischen Systeme zweier Magnetstäbe <sup>2)</sup>.

Wenn die Flamme einer Weingeistlampe durch einen  
in die Lampe eingetauchten Draht mit der Erde in leitende  
Verbindung gesetzt und ein Metall in, über oder neben der  
Flamme aufgestellt wird, so zeigt sich letzteres im Allge-  
meinen elektrisch; gerade die entgegengesetzte Elektrizität von  
gleichgrofser Spannung wird an dem in die Lampe getauch-  
ten Drahte beobachtet, wenn man umgekehrt das in oder  
über der Flamme befindliche Metall zur Erde ableitet, und  
die Lampe isolirt.

Die Art und die Intensität der elektrischen Spannung  
ändert sich mit der Natur des in der Lampe und ebenso  
mit der Natur des oberhalb derselben befindlichen Metalls.

1) Das in den Abhandlungen der Gesellschaft Bd. V, S. 396 mit *A* be-  
zeichnete.

2) Das ebendasselbst Bd. VI, S. 261 beschriebene Galvanometer.

Aber auch bei denselben Metallen ändert sich die Art und die Intensität der elektrischen Spannung mit der Stellung des Metalls über oder in der Flamme. Wenn ein Metallblech zuerst hoch über der Lampe steht, und dann letzterer immer mehr genähert wird, so daß es nach und nach immer tiefer in die Flamme eintaucht, und in heftigeres Glühen geräth, so ändert sich mit dieser Aenderung in der Stellung die bei großen Höhen wahrgenommene Elektrizität in der Weise, daß sie immer negativer wird, oder, falls sie positiv ist, sich diesem Zustande immer mehr nähert. Diese Aenderung kann mehr als die elektromotorische Kraft eines aus Zink, Platin und Alkohol gebildeten Elementes betragen.

Indefs tritt keine Aenderung der elektrischen Spannung mit der Aenderung der Stellung ein, wenn das Metall bei der Annäherung oder dem Eintauchen in die Flamme durch aufgelegtes Eis gehindert wird eine höhere Temperatur anzunehmen, oder wenn anstatt des Metalles ein Wasserstrahl durch die Flamme getrieben wird.

Ich liefere nun in der Abhandlung durch Messungen den bestimmten Beweis, daß alle diese elektrischen Spannungen von dem Acte der Verbrennung nur in soweit abhängen, als die dadurch erhitzten Gase und Dämpfe, aus welchen die Flamme besteht, einen Leiter bilden, der nach Art eines gewöhnlichen flüssigen Leiters sich zwischen das in oder über der Flamme befindliche Metall und den Alkohol der Lampe stellt. Eine Elektrizitätserzeugung hat der Act der Verbrennung selbst nicht zur Folge.

Alle an den in und über der Flamme befindlichen Metallen beobachteten Elektrizitäten sind nichts weiter als die an den Endpunkten oder Polen eines galvanischen Elements, das aus den gewählten Metallen als festen und dem Alkohol nebst den erhitzten Gasen der Flamme als flüssigen Leitern besteht, auftretenden Spannungen.

Die Aenderungen, welche die Größe derselben mit der Annäherung der Metalle gegen die Flamme erleiden, werden allein durch die Temperaturerhöhungen des Metalls bedingt,

indem dieselben den Ort der Metalle in der sogenannten Spannungsreihe ändern.

Alle Metalle verschieben sich beim Erhitzen in der Spannungsreihe nach der positiven Seite hin; diese Aenderung kann bei starker Erhitzung mehr betragen als die Entfernung des kalten Zinkes vom kalten Platin gegen Alkohol als feuchten Leiter. Wahrscheinlich ist die Gröfse dieser Aenderung für gleiche Temperaturerhöhungen bei verschiedenen Metallen nicht allzu sehr verschieden.

Werden die Enden oder Pole des mit dem Alkohol und der Flamme als flüssigen Leiter gebildeten galvanischen Elementes, an denen wir bisher die freien Spannungen beobachteten, mit einander verbunden, so entsteht infolge der in diesem Kreise liegenden elektromotorischen Kräfte ein elektrischer Strom, dessen Richtung durch jene Spannung bedingt wird, und dessen Intensität außerdem auch von dem Leitungswiderstande der ganzen Kette abhängt.

In dem zweiten Theile der Abhandlung stelle ich zunächst die Vorgänge bei der sogenannten unipolaren Leitung durch genaue Messungen fest. Bei gleichgroßen Berührungsflächen der beiden Pole eines Elementes mit der zur Erde abgeleiteten Flamme bleibt am positiven Pole ein kleiner Rest dieser Elektricität, während der negative Pol die ganze um diesen kleinen Rest verminderte Spannung des Elementes zeigt.

Die infolge der Ableitung der Flamme zur Erde in den Polflächen hervorgerufene Elektricität, oder die zu der Flamme geführte Spannung eines oder mehrerer in diese Ableitung absichtlich eingeschalteter galvanischer Elemente ändern jene Vorgänge nicht; die an beiden Polen erscheinenden elektrischen Spannungen sind gleich der Summe dieser der Flamme zugeführten Elektricitäten und der ohne solche vorhandenen Spannungen.

Eine einseitige Vergrößerung einer Polfläche vermindert die an dieser auftretende Spannung, während die Spannung an der gegenüberliegenden in gleichem Maafse steigt.

Gerade in umgekehrter Weise wirkt das allmähliche Herausziehen einer Polfläche aus der Flamme.

Eine besondere Erörterung verlangte noch der Fall, wo zwischen den beiden als Pole dienenden Metallflächen an sich ein elektrischer Gegensatz existirt. Es führte dies zu einer Untersuchung der Spannungen an den Polen eines nicht geschlossenen galvanischen Elementes, wenn ein Metall zweien andern elektrisch verschiedenen und mit einander leitend verbundenen in einer Flüssigkeit gegenüber steht. Die Spannung eines solchen Elements hängt nicht blofs von den Stellungen der gewählten Metalle in der Spannungsreihe, sondern auch von den zwischen den Metallen in der Flüssigkeit liegenden Widerständen ab, oder bestimmter ausgedrückt, von der elektrischen Spannung in dem Punkte der zu der Strömung zwischen den beiden verbundenen Metallen gehörigen Spannungscurve, an welchem das dritte Metall eingetaucht ist.

Die Temperaturerhöhung der Polflächen hat auf die oben angegebenen Erscheinungen ebensowenig Einfluß als die chemische Natur derselben; es können ohne wesentliche Aenderungen die Metallflächen durch Wasserstrahlen ersetzt werden.

Die Erscheinungen der sogenannten unipolaren Leitung treten daher auch den Verhältnissen gemäß ein, wenn der eine Pol eines galvanischen Elementes durch ein Metall, und der andere durch Verbindung mit dem Alkohol der Lampe zur abgeleiteten Flamme geführt werden.

Wird bei gleichen Flächen der beiden in eine isolirte Flamme geleiteten Pole eines galvanischen Elementes der positive Pol zur Erde geleitet, so erhält die Flamme nur eine dem oben angegebenen kleinen Reste an Gröfse gleiche, aber negative Spannung, während dieselbe bei Ableitung des negativen Poles eine der ganzen um diesen geringen Betrag verminderten Spannung des Elements gleiche positive Elektrizität zeigt.

Eine Aenderung in der Gröfse der Ableitungsflächen

ändert die der Flamme ertheilten Spannungen in einer aus den früheren Angaben leicht zu erschließenden Weise.

Sämmtliche Erscheinungen der unipolaren Leitung erhalten ihre ebenso einfache als vollständige Erklärung aus der Betrachtung der Spannungscurve der vorliegenden geschlossenen Kette. Zur Construction dieser Spannungscurve ist zu beachten, dass auf den Metallleitungen wegen des verhältnissmässig geringen Widerstandes die Curve mit der Abscissenaxe so gut wie parallel läuft, und ein Gleiches gilt angenähert auch für die Hauptmasse der Flamme. Dagegen finden sich durch Verengerung des Querschnittes beträchtliche Widerstände und somit merkliche Aenderungen in den Ordinaten jener Curve an den die Flamme berührenden Polflächen. Ausserdem stellt sich aber noch das merkwürdige Resultat heraus, dass dem Uebergange der negativen Elektrizität aus festen oder flüssigen Leitern in die Flamme oder dem Eintritte der positiven aus ihr in jene Leiter ein besonderes sehr beträchtliches Hinderniss entgegensteht, das durch Vergrößerung der Oberfläche des negativen Poles vermindert wird. Während also die Spannungscurve im Verlaufe der Metallleitungen und der Hauptmasse der Flamme nahe der Abscissenaxe parallel geht, senkt sie sich an der positiven Polfläche etwas, und an der negativen um den ganzen übrigen Rest der Spannung des Elementes.

Wird nun die Flamme abgeleitet, so muss das Metall des positiven Poles einer jener geringen Senkung gleiche positive Spannung, und das Metall des negativen Poles eine der Senkung an diesem Pole gleiche negative Spannung erhalten.

Wird der positive Pol abgeleitet, so erscheint in der Flamme eine jener geringen Senkung am positiven Pole gleiche negative Spannung.

Leitet man endlich den negativen Pol ab, so zeigt die Flamme eine der gröfseren Senkung am negativen Pole gleiche positive Spannung.

Der aus meinen Versuchen sich ergebende grössere Widerstand beim Uebergange der negativen Elektrizität in die heißen verdünnten Gase der Flamme findet sich auch nach Ed. Becquerel's Versuchen beim Durchgange des elektrischen Stromes durch stark erhitze Luft. Ich zeige ferner, wie er zur Erklärung der eigenthümlichen von Gaugain beobachteten Erscheinungen beim Uebergange der beiden einander entgegengesetzten Ströme eines Inductionsapparates durch verdünnte Luft führt.

Aus diesem größeren Widerstande am negativen Pole erklärt sich nun schliesslich auch noch der verschieden leichte Durchgang eines Stromes durch die Flamme in auf- und absteigender Richtung.

Als Andrews eine Platinspirale über die Flamme einer Gaslampe brachte, und den einen Pol einer Volta'schen Säule mit der Spirale, und den zweiten mit dem Metallrohre der Lampe verband, ging der Strom leichter in der Richtung von der Spirale durch die Flamme zur Lampe als in der umgekehrten über.

Bei der Weingeistlampe sind, wenn ein Platinblech sich über der Flamme befindet, und der eine Pol eines oder mehrerer Elemente mit diesem Bleche und der zweite mit einem in den Alkohol der Lampe getauchten Drahte verbunden ist, die Vorgänge genauer folgende: Steht das Platinblech hoch über der Lampe, so geht der Strom leichter in der Richtung abwärts als aufwärts durch die Flamme; beim Annähern des Platinblechs trifft man eine Stellung, wo der Strom in beiden Richtungen gleich gut durchgeht; bei noch größerer Nähe geht umgekehrt gegen zuvor der Strom leichter aufwärts als abwärts.

Das Verhältniss der Intensitäten des in den beiden entgegengesetzten Richtungen geleiteten Stromes ändert sich mit der Stromstärke.

Der Grund der zuvor beschriebenen Vorgänge liegt in dem schon angeführten besondern Widerstande am negativen Pole; bei hoher Stellung des Bleches ist die Ableitung der Flamme nach dem Drahte hin vollkommener als



nach dem Bleche hin; bei tieferer Stellung des letzteren findet das Umgekehrte statt. Der zwischen Blech und Lampe durch die Flamme übergelende Strom muß stets dann die größere Intensität besitzen, wenn der negative Pol die relativ bessere Ableitung erhält, weil hierdurch der an ihm vorhandene Widerstand vermindert wird.

### IX. Ueber die Molecularconstitution der Gase; von E. Jochmann.

In einer Abhandlung, welche im diesjährigen Osterprogramm des Kölner Realgymnasii erschienen ist, habe ich einige Bedenken gegen die von Herapath, Joule, Krönig und Clausius aufgestellte Hypothese über die Molecularconstitution der Gase ausgesprochen. Ich komme einer Aufforderung von Seiten des Hrn. Clausius nach, indem ich an diesem Orte auf einige dort berührte Punkte etwas näher eingehe.

Das »Princip der Erhaltung der Kraft« beruht, wie bekannt, auf dem Princip der lebendigen Kräfte in der analytischen Mechanik, welches sich zunächst auf ein System materieller Punkte bezieht, zwischen denen Kräfte wirksam sind, welche nach den Verbindungslinien je zweier Punkte gerichtet und irgend welche Functionen ihrer Entfernung sind. Das Princip der lebendigen Kräfte liefert für die Bewegung eines solchen Systems die Gleichung

$$\sum \frac{1}{2} m v^2 - V = \text{const.}$$

in welcher  $V$  das Potential des Systems auf sich selbst, und das erste Glied links die Summe der lebendigen Kräfte des Systems bezeichnet. Nennt man die Differenz beider Glieder die *Wirkungsfunktion* des Systems, so läßt sich der Satz einfach so aussprechen: *Die Wirkungsfunktion des Systems bleibt constant, so lange auf dasselbe keine äußeren*

*Kräfte wirken.* Die Anwendung dieses Satzes auf die Wärmetheorie ist einfach folgende: Man mag sich einen Körper wie immer aus ponderablen Atomen und Aetheratomen zusammengesetzt denken, will man die Wärmeerscheinungen durch Aenderungen des Zustandes dieser Theile, nicht aber durch Uebergang eines Wärmestoffs von einem Körper zum andern erklären, so kann die Aenderung des Wärmezustandes nur in einer Aenderung der Anordnung oder Bewegung der Theile bestehen. Geht also das System aus einem Wärmezustand in den andern über, so wird sich entweder das Potential des Systems auf sich selbst ändern, oder die Summe der lebendigen Kräfte des Systems oder was die allgemeinste Annahme ist, — beide. *Das Wesen der mechanischen Wärmetheorie schließt keine der beiden erstgenannten Fälle aus.* Naturgemäß legt man aber allen Betrachtungen den dritten als den allgemeinsten Fall zu Grunde. Das Princip der lebendigen Kräfte sagt nun, daß, wenn zwei Systeme in Wechselwirkung treten, so daß ihre Wirkungsfunctionen sich ändern, dennoch die Wirkungsfunction des Gesamtsystems ungeändert bleibt. Werden also nach gegenseitiger Einwirkung beide Systeme wieder getrennt, so daß das Potential derselben auf einander Null ist, so hat die Wirkungsfunction des einen um ebensoviel zugenommen, wie das des andern abgenommen hat. Ich halte es für überflüssig dies durch specielle Beispiele zu erläutern.

Wenn ein Gas sich ausdehnt, ohne daß es äußere Arbeit leistet oder ihm Wärme zugeführt oder entzogen wird, z. B. beim Einströmen in den luftleeren Raum, so bleibt seine *Wirkungsfunction* constant. Aus den bekannten Versuchen von Joule und Thomson wissen wir, daß bei einer derartigen Expansion auch die *Temperatur constant* bleibt oder wenigstens nur eine geringe Erniedrigung derselben eintritt, welche um so geringer ist, je weniger das Gas vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz abweicht, und von welcher wir hier der Einfachheit wegen ganz absehen können.

Will man nun nach der bisherigen Vorstellungsweise den Druck der Gase auf ihre Hüllen durch eine gegenseitige Abstofsung der Gasmoleküle erklären, so wächst mit der gegenseitigen Entfernung der Moleküle das Potential der Gasmasse auf sich selbst, und da die Wirkungsfuction bei der Expansion des Gases ohne äufsere Arbeit ungeändert bleibt, *so wächst auch die lebendige Kraft des Systems.*

Ist nun die Temperatur des Gases, wie man, auch abgesehen von der Clausius'schen Hypothese, ohne Weiteres anzunehmen pflegt <sup>1)</sup>, der lebendigen Kraft der Molekularbewegung proportional oder überhaupt eine Function derselben allein, so müßte demnach die Temperatur des Gases, nachdem sich die beim Einströmen in den luftleeren Raum entstandene fortschreitende Bewegung wieder in Molekularbewegung umgesetzt hätte, höher seyn als zuvor, was dem oben erwähnten Resultat der Versuche von Joule und Thomson widerspricht.

Es sind also nur zwei Fälle denkbar. *Entweder die Annahme, daß die Temperatur der lebendigen Kraft der Molekularbewegung proportional sey, ist falsch, oder die bisherige Vorstellung über den Druck der Gase ist irrthümlich.* Denn ist erstere Annahme richtig, so bleibt nach den Thomson-Joule'schen Versuchen die lebendige Kraft bei der Expansion ungeändert, mithin ist auch das Potential des Gases auf sich selbst von der gegenseitigen Entfernung der Moleküle unabhängig d. h. dieselben befinden sich ausserhalb ihrer gegenseitigen Wirkungssphäre; man wird mithin mit Nothwendigkeit auf diejenige Ansicht von der Molekularconstitution der Gase geführt, welche von Hrn. Krönig und Clausius ausgeführt worden ist. So weit, denke ich, werden die Vertreter der neuen Hypothese mit mir übereinstimmen, doch war das Vorhergehende erforderlich, um die Alternative möglichst scharf zu formuliren.

Es sind gegen die Theorie der HH. Krönig und Clausius von verschiedenen Seiten Einwürfe gemacht worden,

1) Vergl. z. B. Rankine's Hypothese der Molekularwirbel und Redtenbacher's Dynamidensystem

welche sich namentlich darauf beziehen, daß die Diffusion der Gase nicht, wie aus der Theorie zu folgen scheint, augenblicklich erfolgt. Hr. Clausius widerlegt diesen Einwurf, indem er zeigt, daß es dem Wesen der Hypothese keineswegs widerspricht, die Zusammenstöße der Moleküle so häufig anzunehmen, daß dadurch die Langsamkeit der Diffusion hinreichend erklärt wird <sup>1)</sup>. Ähnliche Ansichten hat Hr. Krönig in der physikalischen Gesellschaft ausgesprochen. Wenn man dadurch den Einwurf, der sich auf die Vermengung der Gase bezieht, als widerlegt betrachten darf, so gilt dies keineswegs von dem anderen, daß locale Temperaturverschiedenheiten in einer Gasmasse nicht möglich wären, sondern sehr schnell eine Ausgleichung der mittleren Geschwindigkeiten durch die ganze Gasmasse stattfinden müßte. Um die wesentliche Verschiedenheit beider Punkte nachzuweisen, wählen wir, da die unregelmäßige Bewegung der Gasatome der Anschauung wenig zugänglich ist, ein einfaches Analogon. Man denke sich eine Reihe gleicher, vollkommen elastischer Kugeln in gerader Linie in gleichen Abständen aufgestellt. Theilt man der ersten Kugel eine Geschwindigkeit mit, vermöge deren sie die zweite central stößt, so wird zwar, indem die Bewegung sich durch die ganze Reihe fortpflanzt, jede Kugel ihren Ort nur um so viel verändern, als der Abstand je zweier Kugeln beträgt; die Geschwindigkeit, welche der ersten mitgetheilt wurde, wird sich aber durch die ganze Reihe ungefähr eben so schnell fortpflanzen, als ob die erste, ohne auf ein Hinderniß zu stoßen, sich weiter bewegt hätte. Fände übrigens eine solche schnelle Ausgleichung der Geschwindigkeiten durch die Gasmasse nicht statt, so würde andererseits aus der Hypothese folgen, daß ein Gas, welches durch einen beweglichen Stempel comprimirt wird, sich nur an der Stelle erwärmt, wo es an den Stempel gränzte. Es wäre dies ein *experimentum crucis* für die Theorie.

Die Versuche von Joule und Thomson zeigen, daß ein Gas, welches unter hohem Druck durch eine enge Oeff-

1) Siehe diese Annalen Bd. CV, S. 239.

nung oder einen porösen Körper geprefst wird, so bald der Gasstrom aus dem stürmischen Bewegungszustand, welchen er beim Ausströmen angenommen hat, wieder in eine ruhigere, gleichförmige Bewegung übergegangen ist, seine ursprüngliche Temperatur wieder erlangt hat. Diefs steht vollkommen in Einklang mit der Hypothese, denn nach dieser besteht das Ausströmen des Gases aus der Oeffnung eben nur darin, dafs durch dieselbe von der Seite her, wo die Dichtigkeit am gröfsten ist, nach der andern Seite mehr Atome passiren, als in entgegengesetzter Richtung, ohne dafs sie dabei ihre mittlere Geschwindigkeit ändern. Gegen ein dicht vor der Oeffnung stehendes Thermometer würden also nur von einer Seite mehr Atome, aber mit derselben mittleren lebendigen Kraft stoßen, als von der anderen Seite. Nun zeigt aber die Beobachtung, dafs das Thermometer eine bedeutend niedrigere Temperatur angiebt, wenn es dicht vor die Oeffnung in den Gasstrom gebracht wird, dafs also in der That eine Umsetzung von Wärme in fortschreitende Bewegung und wieder von fortschreitender Bewegung in Wärme stattfindet. Dasselbe beweist der Versuch, welcher schon von Gay-Lussac angestellt und später unter dem Namen des Joule'schen Fundamentalversuchs bekannt geworden ist. Wenn nämlich ein mit Luft gefülltes Gefäß mit einem gleich grofsen luftleeren plötzlich in Verbindung gesetzt wird, so zeigt nach Ausgleichung des Druckes die Luft im ersten Gefäß eine Temperaturerniedrigung, im zweiten eine gleich grofse Temperaturerhöhung. Hr. Clausius erklärt diefs an einer Stelle seiner Abhandlung »Ueber die Molekularbewegung welche wir Wärme nennen« indem er sagt, eine Gasmasse, deren Moleküle Bewegungen haben, unter denen eine bestimmte Richtung vorwaltet, verhalte sich zu angränzenden Gasmassen ähnlich wie eine bewegte Wand. Nach der Vorstellungsweise des Hrn. Clausius über die Molekularbewegung der Gase mufs ich diefs entschieden verneinen. Bevor die Verbindung zwischen beiden mit Gas von ungleicher Dichtigkeit gefüllten Gefäfsen hergestellt wird, haben beide

gleiche Temperatur, mithin die Moleküle in beiden gleiche mittlere Geschwindigkeit. Wenn nun auch die Anzahl der die Oeffnung der in beiden Richtungen passirenden Moleküle ungleich ist, so ist doch die mittlere Geschwindigkeit von beiden Seiten her dieselbe und wenn sich zwei Moleküle innerhalb der Oeffnung treffen, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß das aus dem ersten Gefäß kommende Molekül vor dem Stofs die grössere lebendige Kraft besitze und einen Theil derselben an das andere abgebe, genau eben so groß als die entgegengesetzte, und es ist nicht klar, wie daraus eine Temperatursteigerung in dem einen und eine Temperaturerniedrigung in dem anderen Gefäß folgen kann, noch weniger aber, warum ein Thermometer das an die Stelle gestellt wird, wo es von beiden Seiten von einer ungleichen Anzahl von Molekülen, die sich aber auf beiden Seiten mit derselben mittleren Geschwindigkeit bewegen, getroffen wird, eine weit niedrigere Temperatur zeigt, als in jedem der beiden Gefäße für sich. Ueberhaupt befindet sich die Hypothese in der Verlegenheit, von einer Umsetzung der Wärme des Gases in fortschreitende Bewegung und umgekehrt keine Rechenschaft geben zu können. Die fortschreitende Bewegung des Gases besteht nur darin, daß *entweder* die Anzahl *oder* die Geschwindigkeit der nach einer Richtung bewegten Gasmoleküle grösser ist als nach der entgegengesetzten; ersteres würde in dem so eben erwähnten Beispiel des Ausströmens aus einer Oeffnung der Fall seyn, letzteres wenn man der Gasmasse mit ihrer Hülle eine gleichförmige fortschreitende Bewegung ertheilte. Im letzterem Fall kann man sich, um sehr paradoxe Consequenzen, die leicht in die Augen fallen, zu vermeiden, dadurch helfen, daß man die Geschwindigkeit relativ gegen die mitbewegte Hülle nimmt; wie man aber die Erscheinungen beim Ausströmen des Gases mit der Theorie in Einklang bringen will, ist nicht abzusehen.

Eine Hauptschwierigkeit nämlich für die Hypothese bildet die von mehreren Seiten in Anregung gebrachte, aber noch nie näher erörterte Frage, ob die Gesetze der Schall-

bewegung in luftförmigen Medien aus derselben herzuleiten oder überhaupt mit derselben vereinbar seyen. Hr. Helmholtz <sup>1)</sup> scheint eine solche Herleitung für möglich zu halten, wenn man die Hypothese in der Weise auf- faßt, wie es von Clausius in seiner neueren Abhandlung geschehen ist. Es ist mir dieß aber mehr als zweifelhaft.

Die bisher der Äëromechanik zu Grunde gelegte Vorstellung vom Druck der Gase beruht wesentlich auf der Annahme einer gegenseitigen Abstosung der Gasmoleküle. Da die neue Hypothese diese Basis umstößt, so ist es ihre Sache, die auf derselben begründeten Gesetze der Äërodynamik, z. B. für das Ausströmen der Gase, von neuem herzuleiten. Hat man bisher in der Äërostatik das Mariotte'sche Gesetz als eine Erfahrungsthatſache hinnehmen müssen, die nicht weiter erklärt d. h. auf noch einfachere Grundvorstellungen zurückgeführt werden konnte, so befindet sich die neue Hypothese den äërodynamischen Problemen gegenüber in einer noch viel schlimmeren Lage. Bleiben wir bei der Schallbewegung stehen, so ist klar, daß die bisherige Ableitung der Gleichungen der Schallbewegung nicht nur nicht zulässig bleibt, sondern überhaupt keinen Sinn mehr hat. Beschränken wir uns auf den einfachsten Fall der linearen Schallbewegung, so ist zur Ableitung ihrer Gesetze vor Allem die hydrodynamische Grundgleichung

$$\frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}$$

erforderlich, welche in Verbindung mit der Continuitätsgleichung und der bekannten Relation zwischen Druck und Dichtigkeit, unter Voraussetzung kleiner Condensationen, die bekannte Differentialgleichung liefert. In dieser Gleichung bezeichnet  $t$  die Zeit,  $v$  die Geschwindigkeit parallel der Axe der  $x$ ,  $\rho$  die Dichtigkeit und  $p$  den Druck. Der Sinn der Gleichung ist, daß das Product der Masse und Beschleunigung eines zwischen zwei unendlich nahen pa-

1) Vergl.: Die Fortschritte der Physik i. J. 1856, dargestellt von der physikalischen Gesellschaft. Berlin 1859, S. 354.

rallelen Ebenen enthaltenen Gastheilchens gleich ist der Summe der bewegenden Kräfte, welche dasselbe von beiden Seiten erleidet, nämlich  $p \cdot w$  von der einen und  $-(p + \frac{\partial p}{\partial x} \partial x) w$  von der andern Seite, wenn  $w$  den Querschnitt des die Gasmasse begränzenden Cylinders bezeichnet. Der Druck  $p$  ist demnach die Summe der Abstossungskräfte, welche von allen diesseits derselben gelegenen Gastheilchen ausgeübt werden. Selbstredend ist übrigens die ganze Betrachtungsweise nur anwendbar, weil man nach dem d'Alembert'schen Princip das dynamische Problem in ein statisches verwandeln kann, indem die verlorenen Kräfte der einzelnen Punkte des zwischen den beiden parallelen Ebenen enthaltenen Systems sich *nur mit Hülfe der Spannungen* das Gleichgewicht halten, welche sich zwischen je zwei Punkten des Systems etabliren, und indem man nur mit Rücksicht auf diese Spannungen berechtigt ist, das ganze System als ein starres zu betrachten und alle parallel der Axe der  $x$  auf seine einzelnen Punkte wirkenden Kräfte zu summiren. Die Spannungen heben sich nur aus dem Resultat heraus, wie beim Beweis des d'Alembert'schen Principis ein für allemal erörtert wird.

Dafs diese ganze Schlufsweise bei der neuen Hypothese allen Halt und selbst allen Sinn verliert, ist ohne Weiteres einleuchtend. Erstens existirt hier der innere Druck des Gases in dem oben erwähnten Sinne bei einem vollkommenen (idealen) Gase gar nicht, und bei den wirklichen Gasen ist er im Verhältnifs zu dem Druck auf eine feste Wand nur eine Gröfse von derselben Ordnung, wie die Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz. Zweitens kann von einer Anwendung des d'Alembert'schen Principis auf ein System von Punkten, die in gar keiner gesetzmässigen Verbindung stehen und zwischen denen die Spannungen, mittelst deren sich die äufseren auf das System wirkenden Kräfte  $p w$  und  $-p w$  das Gleichgewicht halten könnten, gar nicht existiren, nicht die Rede seyn; es existirt überhaupt keine allen



Punkten gemeinschaftliche Geschwindigkeit; jeder Punkt bildet ein System für sich und man kann eben nur die Bewegung jedes einzelnen Punktes betrachten, ohne jedoch in der Lage zu seyn, die auf diesen Punkt wirkenden Kräfte angeben zu können. Man kann also höchstens zu einer Art von Wahrscheinlichkeitsschlüssen seine Zuflucht nehmen, welche an sich schon nicht diejenige Evidenz bieten, die wir sonst beim Beweise mechanischer Sätze verlangen. Ich muß es den Vertretern der Hypothese überlassen, auf diesem Wege die Herleitung der Gesetze der Schallbewegung zu geben, bezweifle aber, daß dies gelingen werde, da sich bei der ungleichen Geschwindigkeit der Atome, der ungleichen Länge ihrer Wege zwischen je zwei Stößen und der völlig unregelmäßigen Art ihres Zusammenstreffens vielmehr nur eine völlig unregelmäßige Ausbreitung einer in irgend einem Punkte bewirkten Störung ihres Bewegungszustandes voraussehen läßt.

Die Resultate der vorstehenden Betrachtungen lassen sich kurz in folgenden Sätzen zusammenfassen:

- 1) Wenn man annimmt, daß die in einem Körper enthaltene Wärmemenge der lebendigen Kraft seiner Molekularbewegung proportional und daß die Temperatur eine Funktion dieser lebendigen Kraft allein sey, so wird man durch die an Gasen zu beobachtenden Thatsachen mit Nothwendigkeit auf die von Krönig und Clausius ausgeführte Ansicht von der Molekularconstitution der Gase geführt.
- 2) Diese Hypothese führt beim Ausströmen der Gase in einen luftleeren oder luftverdünnten Raum zu Konsequenzen, welche mit der Erfahrung im Widerspruch stehen. Ueberhaupt stößt man bei derselben auf die Schwierigkeit, Wärmebewegung und translatorische Bewegung nicht unterscheiden zu können.
- 3) Die Argumente, durch welche Hr. Clausius gewisse bereits von andern Seiten gegen die Hypothese gerichtete Einwürfe zu widerlegen gesucht hat, entsprechen diesem Zweck nur theilweise. Insbesondere

treffen sie nicht den Einwand, daß locale Temperaturverschiedenheiten in einem luftförmigen Medium sich in außerordentlich kurzer Zeit ausgleichen müßten.

- 4) Die bisherige Ableitung der Gesetze der Aërodynamik, insbesondere der Schallbewegung, ist nach der neuen Hypothese unzulässig, und die letztere ist bis jetzt nicht im Stande von diesen Erscheinungen Rechenschaft zu geben.
- 5) Aus alledem ergibt sich die Schlußfolgerung, daß es wenigstens vor der Hand noth ungerechtfertigt ist, die in einem Körper enthaltene Wärmemenge ohne Weiteres, wie es zu geschehen pflegt, mit der lebendigen Kraft der Molekularbewegung zu identificiren oder die Temperatur der lebendigen Kraft eines Atoms proportional zu setzen.

Berlin, im Juni 1859.

### X. *Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme, berechnet aus galvanischen Messungen;* von J. Bosfcha.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. *Verslagen en Mededeelingen der K. Academie pp. Deel IX, Bl. 59.*)

In einer Abhandlung: »Ueber die mechanische Arbeit, welche zur Erhaltung eines elektrischen Stromes erforderlich ist«<sup>1)</sup>, hat Hr. Holtzmann bemerkt, daß die theoretische Berechnung der Wärmemenge, welche von der Einheit des Stroms in einem Leiter, dessen Widerstand der Weber'schen Widerstands-Einheit gleich ist, innerhalb der Zeiteinheit erzeugt wird, eine Zahl liefert, die fast  $4\frac{1}{2}$  Mal kleiner ist als die, welche sich aus den Versuchen von Lenz

1) Diese Ann. Bd. 91, S. 260.

ergiebt <sup>1)</sup>). Wirklich ist diese Constante, welche wir mit  $\beta$  bezeichnen wollen, nach der Theorie

$= 2,407 \cdot 10^{-10}$  Wärme-Einheiten (1<sup>me</sup> Wasser, 1° C.) und

$$= 10,953 \cdot 10^{-10} \text{ Wärme-Einheiten}$$

nach den Versuchen von Lenz, welcher die Wärmemenge, die ein Strom von bekannter Intensität in einem Kupferdraht von gegebenen Dimensionen entwickelte, direct maß.

Hr. v. Quintus Icilius hat zuerst durch eine lange Reihe von Versuchen gezeigt, daß der bedeutende Unterschied dieser beiden Zahlen der Unrichtigkeit dieser letzteren zugeschrieben werden muß <sup>2)</sup>. Seine Versuche gaben ihm

$$\beta = 2,551 \cdot 10^{-10}.$$

Fast zur selben Zeit berechnete ich den Werth dieser Constanten nach den von Hrn. Joule's Versuchen gelieferten Angaben und dem Werthe der von mir durch directe Messungen erhaltenen und in Weber'schen Einheiten ausgedrückten elektromotorischen Kraft einer Daniell'schen Kette <sup>3)</sup>. Dadurch fand ich:

$$\beta = 2,429 \cdot 10^{-10}.$$

Hr. v. Quintus Icilius bemerkt: »daß die Unsicherheit der numerischen Werthe, auf welche die Reductionsrechnung (der Beobachtungen von Lenz) gegründet ist, erlaubt die Richtigkeit der Zahl  $10,953 \cdot 10^{-10}$  zu bezweifeln, wobei es sich von selbst versteht, daß dieser Zweifel die Genauigkeit der Versuche von Lenz nicht betrifft.«

Die folgende Rechnung kann dazu dienen, das Urtheil des Hrn. v. Quintus Icilius zu bestätigen und die Ursache des von Hrn. Holtzmann bezeichneten Unterschiedes kennen zu lernen.

Nachdem Hr. Lenz im ersten Theile seiner Abhandlung die Einheiten des Stroms und des Widerstands definiert hat, setzt er hinzu: »Die Einheit der elektromotori-

1) Diese Ann. Bd. 59, S. 203.

2) Ebendaselbst Bd. 101, S. 69.

3) Ebendaselbst Bd. 101, S. 517.

schen Kraft ist diejenige, die beim Widerstaude  $= 1$  den Strom  $= 1$  hervorbringt. In dieser Einheit ist die elektromotorische Kraft eines meiner Paare Daniell's, im Mittelwerth sehr vieler Bestimmungen, die wenig von einander abweichen,  $= 47,16$ .

Nennen wir  $c$  und  $r$  die Lenz'schen Einheiten des Stroms und des Widerstands, ausgedrückt in Weber'schen Einheiten, so wird die elektromotorische Kraft  $E$  einer Daniell'schen Kette, ausgedrückt in denselben Einheiten, seyn:

$$E = 47,16 \cdot c \cdot r \dots \dots (1)$$

Nach meinen Versuchen ist der Werth von  $E$   
 $= 10258 \cdot 10^7$ .

und da man den von  $c$  aus den Angaben in der Abhandlung des Hrn. Lenz ableiten kann, so liefert die Formel (1) ein Mittel zur Berechnung von  $r$ , welches mehr Genauigkeit verspricht als das von Hrn. Holtzmann angewandte Verfahren. In der Rechnung des Hrn. Holtzmann wird nämlich der Werth von  $r$  abgeleitet einerseits aus den Dimensionen des Kupferdrahts, welcher die Widerstandseinheit des Hrn. Lenz ausmacht, und andererseits aus dem Etalon des Hrn. Jacobi, bestimmt durch die Versuche des Hrn. Weber in der Annahme, daß das Kupfer beider Drähte eine gleiche specifische Leitungsfähigkeit habe. Es ist indess schon von mehreren Physikern erkannt worden, daß diese Annahme, besonders beim Kupfer, sehr von der Wahrheit abweichen kann.

Um  $c$  zu berechnen, habe ich alle die Versuche angewandt, in welchen Hr. Lenz die magnetischen Effecte des Stroms mit den elektrolytischen vergleicht. Da es schwer hält, den Genauigkeitsgrad, welchen die Messungen der verschiedenen chemischen Actionen erreichen können, *a priori* festzustellen, so habe ich einfach dem Mittel aus jeder Reihe ein der Anzahl der Versuche jeder Reihe proportionales Gewicht beigelegt. So fand ich, daß die Lenz'sche Strom-Einheit minutlich

0,6847 Kubikcentim. Knallgas

d. h. sekundlich

0,0000006870 Grm. Wasserstoff  
entwickelt. Da das elektrochemische Aequivalent des Wasserstoffs

0,0000010418 Grm.

ist, so findet man:

$$c = 0,6534.$$

Die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds lieferte auf der negativen Elektrode stündlich einen Niederschlag von:

0,07617 Grm. Kupfer.

Nimmt man für das elektrochemische Aequivalent des Kupfers den Werth:

0,000033056 Grm.

so findet man:

$$c = 0,6401.$$

Berücksichtigt man die Anzahl der zur Berechnung dieser beiden Werthe von  $c$  benutzten Versuche, welche für den ersteren 16 und für den letzteren 11 beträgt, so erhält man im Mittel

$$c = 0,6480.$$

Die Substitution dieses Werthes in der Gleichung (1) giebt:

$$r = 33568 \cdot 10^5$$

als Werth der Lenz'schen Widerstands-Einheit, ausgedrückt in Weber'schen Einheiten.

Der Strom von der Intensität  $c$ , wenn er 4748,3 Zeitminuten den Leiter  $r$  durchläuft, entwickelt darin, nach der Gesamtheit der Versuche des Hrn. Lenz, eine Wärmemenge, die fähig ist, die Temperatur von 118 Grm. Alkohol von 0,7 spezifischer Wärme um  $1^\circ$  R. zu erhöhen.

Diese Wärme-Entwicklung kommt sekundlich gleich

0,3624 Wärme-Einheiten ( $1^{\text{mgr}}$  Wasser,  $1^\circ$  C.)

und da die vom Strom entwickelte Wärme proportional ist dem Widerstande und dem Quadrat der Intensität, so repräsentirt diese Zahl den Werth von  $\beta c^2 r$ .

Man hat also:

$$\beta = \frac{0,3624}{(0,6480)^2 \cdot 33568 \cdot 10^5}$$

Der Werth dieser Constanten, berechnet, wie eben gesehen, nach den Versuchen von Lenz, ist folglich:

$$= 2,571 \cdot 10^{-10}$$

Diese Zahl, weit entfernt die von Hrn. Holtzmann angegebene bedeutende Abweichung darzubieten, stimmt vielmehr fast genau mit der des Hrn. v. Quintus Icilius.

Eine andere Reihe von Versuchen, bei welchen das Calorimeter Wasser enthielt, liefert für  $\beta$  einen geringeren Werth. Die Berechnung dieser Versuche, welche in d. Ann. Bd. 51 S. 53 beschrieben sind, giebt

Reihe	I	$\beta c^2 r = 0,29895$ ( 6 Versuche )
"	II	$\beta c^2 r = 0,30400$ (10 " )
"	III	$\beta c^2 r = 0,30122$ ( 6 " )
"	V <sup>1)</sup>	$\beta c^2 r = 0,29246$ ( 4 " )

also im Mittel

$$\beta c^2 r = 0,30042$$

woraus

$$\beta = 2,131 \cdot 10^{-10}$$

Der erste Werth von  $\beta$  giebt für das mechanische Wärme-Aequivalent

$$A = 396,4$$

der zweite

$$A = 478,2$$

Das Mittel giebt das ziemlich genügende Resultat

$$A = 437,3.$$

Aus den Versuchen des Hrn. v. Quintus-Icilius er giebt sich

$$A = 399,7$$

1) Die Reihe IV mußte ich ausschließen, weil sich in die Zahlen der Abhandlung des Hrn. Lenz sehr wahrscheinlich ein Druckfehler eingeschlichen hat, welcher sich auch in der Abhandlung befindet, wie sie im *Bullet. de l'Acad. de St. Petersbourg, Classe phys. math. T. II p. 161* veröffentlicht ist. Man findet dort für den Widerstand  $r$  den Werth 1,527, während in den übrigen Reihen  $r = 4,22$ ; 4,23; 4,24 und 4,21 ist. Mit  $r = 1,527$  giebt die Berechnung der vierten Reihe;  $\beta d^2 r = 0,8289$ ; mit dem mittleren Werth 4,22 dagegen  $\beta c^2 r = 0,2998$ , was wenig von dem Mittel der vier Reihen abweicht.

Die Versuche des Hrn. Joule, berechnet mit dem Werth der elektromotorischen Kraft einer Daniell'schen Kette, wie er aus meinen Messungen hervorgeht, geben:

$$A = 419,5$$

während man bei der theoretischen Berechnung des Werths von  $\beta$  angenommen hat:

$$A = 423,55$$

was für den genähertsten Werth gilt.

Die eben ausgeführte Berechnung beweist, dafs der bedeutende Unterschied zwischen dem theoretischen und dem von Hrn. Holtzmann aus den Versuchen des Hrn. Lenz abgeleiteten Werth von  $\beta$  keineswegs von einer mangelhaften Genauigkeit der Messungen des berühmten Petersburger Physikers herrührt. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dafs er der sehr grofsen Verschiedenheit zugeschrieben werden mufs, welche verschiedene Sorten Kupferdraht in ihrem Leitungsvermögen darbieten.

Bevor wir diese Notiz schliessen, wollen wir noch bemerken, dafs sich in zwei anderen Abhandlungen des Hrn. Joule gleichfalls die erforderlichen Data zur Berechnung des mechanischen Wärme-Aequivalents mittelst der elektromotorischen Kraft der Daniell'schen Kette vorfinden. In einer Mittheilung an die Versammlung der Provinzial-Societät der Künste und Wissenschaften zu Utrecht, am 28. Juni 1858 habe ich unter anderen bewiesen <sup>1)</sup>, dafs sich die elektromotorische Kraft einer Smee'schen Säule nach den von Hrn. Joule im *Philosoph. Magazine* 1841 Vol. 19, p. 267 veröffentlichten Versuchen genau auf dieselbe Weise berechnen läfst, welche ich für eine Daniell'sche Säule in der ersten Mittheilung über die mechanische Theorie der Elektrolyse (Diese Ann. Bd. 101, S. 543 u. ff. angewandt habe). Man findet so, im Mittel aus zwei Versuchen, für die elektromotorische Kraft einer Smee'schen Säule:

$$4670 \cdot 10^7.$$

1) Siehe die Notiz: Ueber das Gesetz der galvanischen Wärme-Entwicklung, im nächsten Hefte dieser Annalen.

Am Ende der Abhandlung des Hrn. Joule findet sich eine Tafel über die numerischen Werthe der elektromotorischen Kräfte verschiedener Säulen, nach welcher das Verhältniß der elektromotorischen Kräfte der Daniell'schen und der Smee'schen Säule ist 3,58:1,54. Demzufolge ist die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette

$$10850 \cdot 10^7.$$

Wählt man den Werth von  $\beta$  und darauf den des mechanischen Wärme-Aequivalents, welches eins der Elemente der Rechnung ist, dergestalt, daß diese Zahl mit  $10258 \cdot 10^7$  zusammenfällt, so findet man:

$$A = 400.$$

Man kann keine gröfsere Genauigkeit, als diese Zahl darbietet, erwarten, weil, wie man weifs, die elektromotorische Kraft einer Smee'schen Säule nicht immer constant ist, und überdies das Verhältniß dieser Kraft zu der der Daniell'schen Kette nur approximativ bestimmt worden ist.

Eine andere Abhandlung des Hrn. Joule in den *Memoirs of the Literary and Philosophical Society at Manchester*, Vol. VII enthält viel genauere Angaben. Man liest daselbst p. 94.

*„I have ascertained by the very careful experiments given in the first three numbers of the table, that the intensity of a Daniell's cell, such as I used, is equivalent to  $6^{\circ},129$  of heat per degree of current.“*

Aus den von Hrn. Joule in seiner Abhandlung gegebenen Erläuterungen geht hervor, daß diese Definition folgendermafsen auszulegen ist. Wenn ein Strom, dessen Intensität gleich ist der Einheit des Hrn. Joule, eine Stunde lang eine Kette durchläuft, in welcher ein Daniell'sches Element als Rheomotor functionirt, so entwickelt er in der gesammten Kette eine Wärmemenge, welche fähig ist, die Temperatur eines Pfundes (*avoir du poids*) Wasser um  $6^{\circ},129$  F. zu erhöhen. Die Wärme-Einheit des Hrn. Joule zerlegt stündlich 9 Gran Wasser und entwickelt also 1 Gran Wasserstoff. Da die chemische Action, welche der Eut-



wicklung eines Grans Wasserstoff entspricht, die Temperatur von 7000 Gran Wasser um 6",129 F. zu erhöhen vermag, so würde der Strom, welcher ein Milligrm. Wasserstoff erzeugte, die Temperatur von 7000 Milligrm. Wasser um dieselbe Gröfse erhöhen, d. h. eine Wärmemenge entwickeln gleich:

23830 Wärme-Einheiten (1 Milligrm. Wasser, 1° C.)

Man braucht also nur diese Zahl mit dem elektro-chemischen Aequivalent des Wasserstoffs in Milligrammen zu multipliciren, um die Wärmemenge zu erhalten, welche die Weber'sche Strom-Einheit während einer Sekunde in dem Kreise eines Daniell'schen Elements entwickelt. So erhält man für die Constante, welche ich vorgeschlagen habe elektrothermisches Aequivalent der Säule zu nennen:

24,83 Wärme-Einheiten (1 Milligrm. Wasser, 1° C.).

Multiplicirt man diese Zahl mit dem Werthe einer Wärme-Einheit, ausgedrückt in absoluten Arbeits-Einheiten, d. h. mit  $\frac{1}{\beta}$ , so erhält man das elektrodynamische Aequivalent der Säule oder die elektromotorische Kraft berechnet in Weber'schen Einheiten.

Man wird also haben:

$$24,83 \cdot \frac{1}{\beta} = 10258 \cdot 10^7$$

$$\beta = 2,420 \cdot 10^{-10}$$

Daraus ergibt sich für das mechanische Wärme-Aequivalent:

$$A = 421,1.$$

Diese Zahl fällt fast genau zusammen mit 419,5, die früher mittelst anderer Versuche des Hrn. Joule gefunden ward. Sie entfernt sich auch nicht mehr von dem best festgestellten Werth, als es ihr wahrscheinlicher Fehler mit sich bringt. In der That schließt Hr. Helmholtz <sup>1)</sup> aus der Prüfung der Fehlerquellen der Versuche des Hrn. Joule, welche ihm die Zahl 423,55 lieferten, dafs man den wahr-

1) Monatsberichte der Berlin. Acad. 6. Jahrg. S. 586.

scheinlichen Fehler dieser Zahl auf ein halbes Procent ihres Werthes anschlagen kann.

Der Genauigkeitsgrad, dessen die galvanischen Messungen des mechanischen Wärme-Aequivalents fähig zu seyn sich erweisen, verdient Beachtung, besonders weil man die bedeutendste Fehlerquelle noch beträchtlich wird verringern können. Wie bei allen calorimetrischen Versuchen ist es besonders die für die Erkaltung des Calorimeters anzubringende Berichtigung, die zu einiger Unsicherheit Anlaß giebt. Nun liefert der galvanische Strom ein sehr geeignetes Mittel, um sie fast gänzlich verschwinden zu machen. Gesezt das Calorimeter sey in den inneren Raum eines andern ringförmigen Calorimeters so gestellt, daß seine äußere Oberfläche getrennt sey von dem inneren Ringe des zweiten durch eine ruhende Luftschicht. Bringen wir nun in dem zweiten Calorimeter einen Leiter an, der von demselben Strom durchflossen wird, welcher die Wärme-Entwicklung im innern Calorimeter hervorbringt, so wird es leicht seyn, diese Leiter so einzurichten, daß die Temperatur-Erhöhungen gleich werden in beiden Calorimetern. Dazu reicht es hin, das Verhältniß der Widerstände beider Leiter gleich zu nehmen dem Verhältniß der Wärmecapacitäten der respectiven Calorimeter. In diesem Falle würde die Nothwendigkeit einer Berichtigung für die Erkaltung vermieden seyn, wenn das äußere Calorimeter das innere möglichst von allen Seiten umhüllte. Freilich wird die Gleichheit der beobachteten Temperatur-Erhöhungen nicht streng erreicht werden, weil das äußere Calorimeter einen Theil seiner Wärme durch Ausstrahlung verlieren wird. Allein es ist klar, daß der Einfluß dieses Verlustes auf die Temperatur des innern Calorimeters nur sehr schwach seyn und in die Verhältnisse eines Fehlers zweiter Ordnung eintreten kann. Ueberdies wird es immer möglich seyn, durch Vergrößerung des Widerstandes des Leiters im äußeren Calorimeter die Temperatur-Gleichheit innerhalb viel engerer Gränzen zu halten. Diese Vorrichtung beruht auf demselben Princip wie das compensirende Calorimeter des Hrn.

Person, weicht aber darin von ihm ab, daß die Compensation im Voraus geregelt werden kann, also das schwierige Probiren während des Versuches vermieden wird.

---

## XI. *Das Gesetz der elektrischen Schlagweite; Entgegnung von P. Riefs.*

---

Im 106. Bande der Annalen S. 649 habe ich den Formeln, die Hr. Rijke aus seinen, in demselben Bande mitgetheilten, schätzbaren Versuchen über die Schlagweite abgeleitet hatte, eine rein praktische Bedeutung beigelegt, das heißt sie als dienlich bezeichnet, die mit Elektroden gebräuchlicher Form und Größe gefundenen Schlagweiten von der mittleren elektrischen Dichtigkeit der Batterie abhängig darzustellen. Indem ich jenen Formeln eine theoretische Bedeutung absprach, glaubte ich vollkommen im Einverständnisse mit Hrn. Rijke zu seyn, welcher die, unbestreitbar die Schlagweite verändernde, Influenz in seiner Abhandlung nicht erwähnt, und eine Formel, die er S. 418 für theoretisch gänzlich unzulässig erklärt, dennoch an allen seinen Versuchen prüft und erst S. 452 aus nur praktischem Grunde verwirft. Ich habe also, um meine Meinung zu wiederholen, das schon von meinen Vorgängern angenommene Gesetz der Proportionalität der Schlagweite mit der mittleren Dichtigkeit der Batterie als das wirkliche Gesetz genommen, das aber durch die Influenz der Elektroden auf einander eine nothwendige Störung erfährt, daher niemals streng in den Versuchen gefunden werden kann, und habe zur Darstellung der Versuche die Rijke'schen Formeln, und zwar nicht ausschließlich die Formel der Hyperbel empfohlen. Hiergegen hat sich Hr. Rijke ausgesprochen und, wenn ich ihn recht verstehe (diese Annalen Bd. 107 S. 482), so erblickt er in der Formel der Hyperbel das wirkliche Gesetz, das

die Abhängigkeit der Schlagweite von der mittleren Dichtigkeit der Batterie, also abgesehen von der Influenz, für Elektroden jeder Form und Gröfse ausdrückt. Zur Verwerfung des alten Gesetzes soll der Beweis führen, dafs die angestellten Versuche dem Gesetze der Proportionalität widersprechen, auch wenn man die bekannten Wirkungen der Influenz in Anschlag bringt; doch ist dieser Beweis nicht gelungen. Hr. Rijke sieht nämlich einen unlösbaren Widerspruch mit dem Gesetze der Proportionalität darin, dafs in seinen Versuchen die Schlagweiten in gröfserem Verhältnisse steigen, als die beobachteten Dichtigkeiten, welchen Umstand ich nicht übersehen, sondern ausdrücklich S. 651 meiner Bemerkung erwähnt habe. Nur ist mir diese Abweichung von dem Gesetze nicht auffallend gewesen. In einem Aufsatze über die elektrischen Pausen (diese Annalen Bd. 99 S. 1) habe ich gezeigt, dafs der elektrische Funke erst einige Zeit später ausbricht, als die Elektroden die dazu nöthige Dichtigkeit erlangt haben, und dafs, wenn diese Dichtigkeit durch Influenz gesteigert worden, vor dem Funken eine Glimmentladung eintreten kann, durch welche die Dichtigkeit vermindert wird, und zwar um mehr, als sie durch die Influenz zugenommen hatte. Wendet man diese Erfahrung auf die Elektroden der Batterie an, so folgt, dafs die mittlere Dichtigkeit der Batterie vor dem Ausbruche des Funkens vermindert werden, und eine gemessene Schlagweite mit einer geringeren mittleren Dichtigkeit eintreten kann, als beobachtet worden. Ohne den durch die Glimmentladung eintretenden Verlust an Dichtigkeit würden die Schlagweiten der Batterie in kleinerem Verhältnisse steigen, als die beobachteten Dichtigkeiten, und wahrscheinlich wird auch dieser Fall mit geeigneten Elektroden sich aufzeigen lassen; mit jenem Verluste mufs das Entgegengesetzte stattfinden. Denn es seyen z. B. die bei den Schlagweiten 1 und 2 beobachteten mittleren Dichtigkeiten der Batterie 1 und  $\delta$ , und es bezeichnen  $a$  und  $b$  bezüglich die vor dem Eintritte des Funkens verschwundenen Theile dieser Dichtigkeiten, so ist nach dem Gesetze der Proportionalität der

Schlagweite mit der Dichtigkeit  $\delta = 2 \cdot \frac{1-a}{1-b}$ . Der Verlust  $a$  ist aber stets gröfser als  $b$ , weil bei  $a$  die Elektroden in der Entfernung 1, bei  $b$  in der Entfernung 2 standen und die stärkere Influenz bei der kleineren Entfernung stattfindet, und es wird daher  $\delta$  kleiner als 2 seyn. Der Gang der von Hrn. Rijke beobachteten Dichtigkeiten widerspricht also keineswegs den bekannten Wirkungen der Influenz, und es ist daher kein Grund vorhanden, das bisher geltende Gesetz der Schlagweite zu verwerfen.

Die vor dem Eintritte des Funkens durch Glimmentladung herbeigeführte Abnahme der Dichtigkeit ist nicht an der Batterie, sondern, was keinen Einwurf abgeben kann, an dem Conductor der Elektrisirmaschine nachgewiesen worden, hier aber in der auffallendsten Weise. Als nämlich die Schlagweite zwischen einer Kugel und einem abgestumpften Kegel von bestimmten Dimensionen gesucht wurde, fand sich eine Reihe von Entfernungen der Elektroden (zwischen  $\frac{1}{2}$  und  $2\frac{1}{2}$  Zoll), bei welchen die Dichtigkeit des Conductors unter die für Funken solcher Länge nöthige Gröfse gesunken war, so dafs keine Funken erschienen. Dafs aber der Conductor die für diese Funken nöthige Dichtigkeit wirklich besessen und nur, ehe der Funke ausbrechen konnte, durch eine durch Influenz hervorgebrachte Glimmentladung verloren hatte, wurde dadurch bewiesen, dafs eine Schwächung der Influenz zwischen den nächsten Punkten der Elektroden durch Näherung der Hand an dieselben, die Funken unfehlbar erscheinen liefs. Wenn in diesem Falle die Influenz ein jedes Gesetz der Schlagweite zunichte macht, so wird man ihr wohl beimessen dürfen, dafs sie in den Batterieversuchen Abweichungen von dem Gesetze der Proportionalität hervorbringen kann, welche die Beobachtungsfehler übersteigen. Das von Hrn. Rijke vorgeschlagene Gesetz der Schlagweite, auf die erwähnten Versuche am Conductor angewendet, würde so lauten: Bei Anwendung einiger Elektroden (Kugeln, Scheiben) wird die Abhängigkeit der Schlagweite von der mittleren Dichtigkeit des

elektrisirten Körpers durch die Gleichung der Hyperbel ausgedrückt, bei andern Elektroden (Kugel und Kegel) tritt eine Störung des Gesetzes durch die Influenz ein, die zur Aufhebung der Schlagweite gesteigert werden kann. Ich glaube, daß wir folgerichtiger und deshalb naturgemäßer sagen: die Schlagweite ist der mittleren Dichtigkeit des elektrisirten Körpers proportional; dieß Gesetz wird bei Elektroden jeder Form und Größe mehr oder weniger durch die Influenz gestört, welche die Elektroden auf einander ausüben, und diese Störung kann in besondern Fällen so weit gehen, daß nicht nur das Gesetz der Schlagweite, sondern die Schlagweite selbst gänzlich aufgehoben wird.

---

*XII. Freiherr K. v. Reichenbach gegen Dr. M. Hörnes. Sendschreiben an Hr. Prof. Dr. J. C. Poggendorff von W. Haidinger.*

---

In dem am 18. Juni d. J. geschlossenen Hefte dieser Annalen (Bd. 107, S. 356) lese ich eine Anklage des Freiherrn K. v. Reichenbach gegen meinen hochverehrten Freund, den gegenwärtigen Director des K. K. Hof-Mineralienkabinetes in Wien, Hr. Dr. M. Hörnes, in welcher er seinem Unmuth Luft macht, weil man ihn bei seinen Studien über Meteoriten nicht in der von ihm beanspruchten Weise aufgenommen habe. Ich fühle mich verpflichtet, vielen der Angaben und ungünstigen Aeußerungen des besagten Freiherrn entgegenzutreten, und die angelegentlichste Bitte zu stellen, auch meine Mittheilung möge, ungeachtet sie nicht einem eigentlich wissenschaftlichen Gegenstande gewidmet ist, doch freundlich aufgenommen werden. In erster Linie verbindet mich schon dazu ein Versprechen, das ich unter dem 23. April d. J. in einem Schreiben an den Freiherrn v. Reichenbach selbst ablegte, als er mir in ähnlicher Weise schriftlich geklagt hatte. Die Zeit ist

gekommen, wo ich mein Wort auslösen muß. Ich schrieb: »Was meine Erfahrung betrifft und die so vieler meiner Freunde und Arbeitsgenossen, so werde ich immer verpflichtet seyn, Freund Hörnes in Schutz zu nehmen, wenn er öffentlich oder privatim angegriffen würde, und nachtheilige Schilderungen zu meiner Kenntniß kämen. Ich kann der Wahrheit gemäfs, auch hier nur das Beste, Empfehlenswertheste sagen.« Als in einem spätern Schreiben des Freiherrn v. Reichenbach vom 28. April sich die Stelle fand: »Aber ich werde ihm öffentlich auf solche Mißhandlung antworten; ich kann schon im Interesse unser Aller« dem <sup>1)</sup> »nicht den Lauf lassen u. s. w.«, antwortete ich unter dem 30sten. »Wenn E. H. irgendwo gegen Hörnes öffentlich auftreten, so bitte ich Sie, nicht anzunehmen, dafs es »Im Interesse unser Aller« geschehe. Ich kann wirklich von Hörnes nur Gutes sagen, und werde es auch sagen!« Ich fügte aber noch hinzu: Ich bin fest überzeugt, wären Eurer Hochwohlgeboren frühere Beziehungen zu dem K. K. Hof-Mineraliencabinete ganz ähnlich den meinigen gewesen, Hörnes würde für Studien an Meteoriten Ihre freundliche Hülfe mit offenen Armen aufgenommen haben, so wie es bei mir der Fall ist, der ich doch weit nicht an Erfahrung und Kenntniß Ihnen nahe komme. Daher muß ich das fragliche Verhältniß und Ereigniß als eine Ausnahme betrachten u. s. w. Ich wollte dadurch den Freiherrn v. Reichenbach auf frühere, und zwar durch ihn selbst, wenig freundlich gestaltete Beziehungen aufmerksam machen, deren er sich wohl noch erinnern konnte, wo ihm der Vorgänger meines hochverehrten Freundes Hörnes, der verewigte Custos Partsch, eben auch »mit äußerster Gefälligkeit« eine Anzahl der werthvollsten Gegenstände aus dem K. K. Hof-Mineraliencabinete in »sein Arbeitszimmer« zu Studien anvertraut hatte, genau so wie Freiherr v. Reichenbach dieß billig von meinem edlen Freunde Gustav Rose rühmt, selbe

1) Ich unterdrücke das an dieser Stelle von dem Freiherrn v. Reichenbach angewendete Kraftwort.

aber dann am Ende nur nach zweimaligen Mahnschreiben in wenig freundlicher Weise zurückgesandt erhielt. Alles diefs lebte noch frisch in meines Freundes Hörnes Erinnerung, und es ist gewifs Niemand so streng, es dem *verantwortlichen* Director eines Museums dieser Art zu verargen, wenn er an ihn gestellte Anforderungen von Personen, die sich schon an der Sammlung selbst einen üblen Credit erworben haben, der Vorgeschichte derselben entsprechend aufnehmen mufs. Freiherr v. Reichenbach, aller Achtung für so manche gute, geniale wissenschaftliche Arbeit unbeschadet, besitzt in unserem Wien kein so umfassendes persönliches Ansehen, dafs man überall seinen Annahmen unbedingt Folge leisten sollte. Ich kann billig das »uns« hier mit besserem Fuge setzen als Freiherr v. Reichenbach, wo er mit dem Ausdrucke »wir« und »uns« ironisch Wien und Berlin einander gegenüber stellt. Wir Oesterreicher und Wiener verherrlichen uns nicht durch seine Landsmannschaft, auch gehört er uns seiner Geburt nach nicht an, wenn er auch in Folge der Anlage seines Vermögens, das er sich in Oesterreich mit seinem Talent und seinen Kenntnissen durch erfolgreiche Operation erwarb, bei uns seinen Wohnsitz nahm. Wenn daher Freiherr v. Reichenbach sich der Ausdrücke »wir« und »uns« bedient, so bleibt ungewifs, wie viel man davon anzunehmen, wie viel abzulehnen wünschen werde. Mit Manchem davon werden, was seine nächsten persönlichen gesellschaftlichen Verhältnisse betrifft, diejenigen am wenigsten übereinstimmen, welche sie am genauesten kennen.

In meinem Briefe an Freiherrn v. Reichenbach hatte ich geschrieben, ich könne seine »so bitter kampfbereite Gesinnung gegen meinen hochverehrten Freund Hörnes — ich hoffe mir ihn immer als solchen zu erhalten — ungeachtet die mir gemachten Mittheilungen doch nicht recht einsehen. Ich möchte lieber gerne in vermehrter Ruhe meinen älteren Tagen entgegen gehen.« — Gewifs ruft die Zeit diefs den 71 vollendeten Jahren des Freiherrn von Reichenbach eben so gut zu, als meinen 64. Wenn



aber ein hochverehrter Freund vor einem hochachtbaren Publicum, wie die Männer und Verehrer deutscher Wissenschaft, die Leser der gegenwärtigen Annalen es sind, angeschwärzt und verdächtigt wird durch Verdrehungen, Uebertreibungen und unrichtige Darstellung des Vorgefallenen, wobei noch mancherlei Seitenhiebe nicht gespart werden, dann ist es Pflicht bis an das Ende des Lebens, dem ungerechtfertigt angegriffenen Freunde das Wort zu sprechen, um den Eindruck der Anklage, an dem Orte, wo sie erfolgte, möglichst zu mildern oder aufzuheben. Gewiß Freiherr v. Reichenbach hätte es vermeiden können, und wenn es ihm bloß um Wissenschaft zu thun war, auch vermeiden sollen, durch Angriffe auf meinen hochverehrten Freund Hörnes selbst, dessen »ächte Humanität« ich selbst und viele Freunde fortwährend zu rühmen Ursache haben, und mit ihm auch auf die nun längst verewigten Freunde Partsch, v. Schreibers, und das K. K. Hof-Mineralien-cabinet überhaupt, — am Ende doch nur sich selbst bloß zu stellen. Mir blieb keine Wahl, ich durfte nicht zurückbleiben, meine Stimme zur Abwehr zu erheben.

Aber wenn ich selbst jetzt noch Vieles gegen den Freiherrn v. Reichenbach mit Stillschweigen übergehe, so darf ich nicht unterlassen ihm für den wissenschaftlichen Theil seiner Mittheilungen zu danken, ohne übrigens auch hier mit ihm in allen Richtungen übereinzustimmen. Das Numerische, wenn auch, in seiner Art, eigenthümlich redigirt, kann immerhin eine werthvolle Vergleichungstafel genannt werden, die auch wir benutzen werden. Unter »wir« möchte ich mir erlauben hier Hrn. Director Hörnes und mich selbst zu verstehen, und als unseren Zweck, ganz entgegengesetzt den Angriffen des Freiherrn v. Reichenbach, eine wissenschaftliche Förderung der Interessen der Meteoritensammlung unseres K. K. Hof-Mineralien-cabinets und der Meteoritenstudien selbst.

Ich darf wohl den gegenwärtigen Augenblick benutzen, um alle hochverehrten Freunde dieses anziehenden Gegen-

standes auf das Verzeichniss der in dem K. K. Hof-Mineraliencabinete aufbewahrten Exemplare von 137 Fällen oder Fundorten aufmerksam zu machen, das ich am 7. Januar 1859 der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien vorlegte und das ich in verschiedenen Richtungen zu vertheilen mich bestrebe. Gern werde ich Freunden auf Verlangen Separat-Abdrücke übersenden. Dieses Verzeichniss wünschen wir als Grundlage zu fernerer Erweiterung zu benutzen, um durch Ankauf oder Tausch neue Erwerbungen für unser K. K. Hof-Mineraliencabinet einzuleiten.

Wahrer Fortschritt entbehrt wohl manchmal glänzender Anerkennung; er ist selbst böswilligen Urtheilen Preis gegeben, aber er bewährt sich doch gewiss am Ende auf das Rühmlichste. Diefs sey auch unser Ziel.

Wien, den 20. Juli 1859.

---

XIII. *Ueber die Einrichtung des Polarisations-Mikroskops zum Behufe der Untersuchung organischer Körper;*

*von Hugo von Mohl,*

Professor der Botanik in Tübingen.

---

**D**afs bei mikroskopischen Untersuchungen organischer Körper so äufserst selten Anwendung vom polarisirten Lichte gemacht wird, hat seinen Grund wohl hauptsächlich darin, dafs die deutschen und französischen Optiker, deren Instrumente auf dem Continente beinahe ausschliesslich im Gebrauche sind, dem Polarisationsmikroskope eine höchst unvollkommene Einrichtung geben, so dafs dasselbe völlig untauglich ist, in solchen organischen Gebilden, welche nur schwach auf das polarisirte Licht wirken, ihr Vermögen

das Licht doppelt zu brechen zu erkennen. So gelang es, um nur einige Beispiele anzuführen, Ehrenberg nicht, diese Eigenschaft an den Schuppen auf den Blättern von *Olea europaea* und an den Kieselpanzern der Diatomeen zu erkennen; so konnte Schacht an der primären Haut der Pflanzenzellen keine doppelte Brechung finden, und Pereira, der sich doch so vielfach mit dem polarisirten Lichte beschäftigt hatte, war sogar nicht im Stande ein schwarzes Kreuz auf den Amylunkörnern des Reifses zu sehen, während diese Objecte in meinem Polarisationsmikroskope die schönsten Bilder geben, so daß ich im Stande bin bei *Pleurosigma angulatum* die Streifen nicht nur ebenso gut, wie bei der Beleuchtung mittelst des gewöhnlichen Lichtes in Punkte aufzulösen, sondern auch die sechseckige Form der letzteren deutlich zu erkennen. Unter diesen Umständen werde ich vielleicht Manchem durch die Angabe der höchst einfachen Mittel, durch welche die Leistungen des Polarisationsmikroskopes gesteigert werden können, keinen unangenehmen Dienst erweisen.

Gleich die ersten Versuche, dieses Instrument bei phytotomischen Untersuchungen zu benutzen, zeigten mir, daß ein helles und deutliches Bild nur dann zu erlangen ist, wenn das Object einem möglichst concentrirten polarisirten Lichte ausgesetzt wird. Die Nothwendigkeit hievon erhellt auch aus dem Umstande, daß von dem durch den Beleuchtungsspiegel »in das Mikroskop reflectirten Lichte« auf seinem Wege durch den Polarisationsapparat nothwendigerweise drei Vierteltheile verloren gehen, ein Verlust, welcher sich in der Wirklichkeit durch die an den vielen Gläsern des Mikroskops stattfindenden Reflexionen noch bedeutend steigern muß. Rechnet man noch hinzu, daß (wenn dieser Ausdruck erlaubt ist) die depolarisirende Wirkung der meisten organischen Gebilde um sehr vieles schwächer ist, als die der unorganischen Krystalle, so ist wohl erklärlich, daß die ersteren nur ein mattes und unvollkommenes Bild geben, oder auch ganz unsichtbar bleiben, wenn man nicht eine

sehr intensive Beleuchtung anwendet. Die Erfahrung zeigte mir auch, daß man die Intensität des Lichtes kaum zu übertreiben im Stande ist; ich nahm daher bei der Auswahl aller bei der Zusammensetzung meines Instruments verwendeten Theile vor allem Rücksicht darauf, möglichst viel Licht zu erhalten.

Aus diesem Grunde und zugleich um farbloses Licht zu erhalten, verwarf ich jede Anwendung von Turmalinen oder von Herapathit und bediene mich der Nicol'schen Prismen.

Was zunächst den Polarisationsapparat selbst anbetrifft, so ist es von Vorthail, als Polarisator einen Nicol von ziemlich bedeutenden Dimensionen zu verwenden, durch welchen man einen breiten Büschel polarisirten Lichtes zum Objecte leiten kann. Man würde sich jedoch täuschen, durch einen großen Nicol eine hellere Beleuchtung des Objectes zu erhalten, als durch einen kleinen; denn wenn das aus dem Nicol ausgetretene polarisirte Licht durch die später zu besprechenden Condensatoren auf dem Objecte zu einem glänzenden Lichtbilde zusammengezogen wird, so ist dieses gleich hell, es mag ein größerer oder kleiner Nicol verwendet werden; dagegen richtet sich die Größe dieses Bildes nach der Größe des Querdurchschnittes des angewendeten Nicols und es tritt deshalb bei der Verwendung eines zu kleinen Nicols der Uebelstand ein, daß nur ein kleiner in die Mitte des Gesichtsfeldes fallender Theil des Objectes beleuchtet ist, was die Beobachtung erschwert. Es ist jedoch nicht nöthig einen Nicol von ungewöhnlich großen Dimensionen zu verwenden; ein Querdurchmesser von 10 bis 12" genügt allen Anforderungen. Da jedoch ein Nicol von dieser Größe bereits eine Länge von ein paar Zollen besitzt, so setzt die Verwendung desselben voraus, daß das Stativ einen hinreichenden Raum zwischen dem Beleuchtungsspiegel und dem Objecttische gewährt, um nicht nur den Nicol, sondern auch den Condensator aufzunehmen. Die Entfernung der genannten Theile des Stativs darf daher in keinem Fall kleiner, als 4" seyn. Der Gebrauch

eines kleinen Stativs, wie es sich bei den meisten Mikroskopen findet, erlaubt daher den Gebrauch eines grossen Nicols nicht.

Hinsichtlich der Stellung des polarisirenden Nicol entsteht die Frage, ob es gleichgültig sey, in welcher Richtung seine schiefen Endflächen zur Ebene des Beleuchtungsspiegels stehen, oder ob eine bestimmte Stellung des horizontalen Querdurchmessers seiner rhombischen Endflächen zur horizontalen Drehungsaxe des Spiegels festzuhalten sey. Wenn man nämlich sämtliche Gläser aus dem Mikroskope entfernt, auf die Ocularröhre einen Nicol aufsteckt und den Beleuchtungsspiegel gegen den Himmel wendet, so wird man bei Drehung des Nicols finden, dafs das vom Beleuchtungsspiegel in das Mikroskop reflectirte Licht in ziemlichem Grade polarisirt ist und dafs eine merkliche Verdunklung eintritt, wenn der Querdurchmesser der rhombischen Endfläche des Nicols parallel mit der horizontalen Drehungsaxe des Spiegels und somit auch mit dem Fenster, durch welches das Licht einfällt, steht. Man wird, deshalb nothwendigerweise, wenn man den polarisirenden Nicol in dieser Lage unter dem Objecte fixirt, dem letzteren weniger Licht zuschicken, als wenn man den Nicol um einen rechten Winkel dreht, und ihn während der Beobachtung in dieser Lage erhält. Ein sehr wichtiges Moment bildet übrigens dieser Umstand nicht, indem bei der hellen Beleuchtung, für die man unter allen Umständen sorgen mufs, der durch eine minder günstige Stellung des Polarisators verursachte Lichtverlust für die Helligkeit des Bildes von weit geringerer Bedeutung ist, als man anfänglich vermuthen sollte.

Den analysirenden Nicol bringen viele Optiker in der Mikroskopröhre unmittelbar hinter dem Objective an. Allerdings wird hierdurch der Vortheil erlangt, dafs man nicht gehindert ist, das Auge unmittelbar ans Ocular zu bringen und mit Bequemlichkeit das ganze Gesichtsfeld zu übersehen. Diesem an und für sich nicht bedeutenden Vortheile stehen dagegen entschiedene Nachtheile gegenüber, vor allem der Umstand, dafs man der Schärfe des mikroskopischen Bildes

mehr oder weniger schadet, wenn man das Licht zwischen Objectiv und Ocular durch einen so massenhaften Körper, wie ein Nicol ist, dessen Flächen noch überdies in der Regel nicht mit vollster Genauigkeit eben geschliffen sind, gehen läßt. Es ist deshalb unstreitig besser, den Nicol über dem Oculare anzubringen, wo er der Schönheit des Bildes weit weniger schadet. Die Einwendung, man beschränke dadurch das Gesichtsfeld, ist ohne Bedeutung, indem es leicht ist einen Nicol zu finden, bei dessen Anwendung diese Beschränkung des Gesichtsfeldes gar nicht, oder nur am äußersten Rande desselben stattfindet, woraus kein nennenswerther Nachtheil hervorgerufen wird. Faßt man den Nicol in eine auf das Ocular aufzusteckende Röhre, so hat man überdies den Vortheil, denselben beliebig um seine Axe drehen und auf die schnellste Weise entfernen und wieder aufsetzen zu können, während die Einsetzung des Nicols in die Mikroskopröhre und die Drehung desselben in der letzteren eine complicirtere und in der Anwendung zeitraubendere Vorrichtung nöthig macht.

Gehen wir zum mikroskopischen Apparat über, so ist auch bei diesem möglichste Lichtstärke erste Bedingung eines guten Erfolges. Diesen Umstand hat man vor allem beim Beleuchtungsapparate ins Auge zu fassen. Was den zum Auffangen des Lichtes bestimmten Spiegel betrifft, so kann man sich eines gewöhnlichen Planspiegels bedienen, allein es gewährt immerhin einen nicht zu verachtenden Vortheil, statt desselben ein nicht zu kleines Glasprisma, dessen Querschnitt ein gleichseitiges Dreieck darstellt, zu verwenden. Es genügt den Flächen desselben eine Länge und Breite von 15 bis 18" zu geben.

Unumgänglich nothwendig dagegen ist es, das aus dem polarisirenden Nicol austretende parallele Licht auf dem Objecte stark zu concentriren. Das geeignetste Mittel hiezu bietet wohl die Anwendung eines achromatischen aus drei Linsen bestehenden Condensators von etwa 3" Brennweite und großem Oeffnungswinkel, von der Art, wie sie sich an den großen englischen Mikroskopen finden. Blendungen

an demselben anzubringen, wäre für den vorliegenden Zweck nur schädlich, dagegen versteht es sich von selbst, daß der Condensator in der Richtung der Mikroskopaxe verstellbar seyn muß, um seinen Focus genau auf das Object einstellen zu können. Amici, den ich um seinen guten Rath bat, im Fall daß er an meiner Einrichtung etwas zu verbessern wüßte, schrieb mir, daß das nicht der Fall sey; er glaube, ich müsse auf weitere Verbesserung meines Instruments Verzicht leisten, ich möchte aber doch statt des achromatischen Condensators die Anwendung einer aus farblosem Flintglase geschliffenen, halbkugelförmigen, mit der convexen Seite nach unten gewendeten Linse von 5" Durchmesser versuchen. Das Resultat war allerdings bei Beleuchtung mit dem gewöhnlichen Tageslichte ein durchaus günstiges und stand dem durch verschiedene achromatische Condensatoren erhaltenen keineswegs nach; allein bei der unten zu beschreibenden Anwendung von Sonnenlicht zur Beleuchtung gewährte diese Linse keinen Ersatz für den achromatischen Condensator. Wenn das Polarisationsmikroskop ein gutes Bild geben soll, so muß die Concentration des Lichtes auf dem Objecte so stark seyn, daß zarte durchsichtige Präparate, wie man sie für die Zwecke der Pflanzenanatomie herstellt, ehe man den Ocularnicol aufsteckt, in dem hellen Lichte des Gesichtsfeldes beinahe völlig verschwinden; eine Beleuchtung, wie man sie bei gewöhnlichen mikroskopischen Beobachtungen anwendet, ist vollkommen unzureichend und die Meinung, mit derselben auch bei dem Polarisationsmikroskop auskommen zu können, der hauptsächlichste Grund von dem geringen Erfolge, welchen die meisten Beobachter haben.

Was die Objective anbetrifft, so wird derjenige Beobachter, welchem eine Auswahl derselben zu Gebote steht, wohl daran thun, nur die lichtstärksten derselben zu benutzen. Für schwächere Vergrößerungen, etwa bis zu 200maliger Linearvergrößerung, leisten die besseren deutschen Objective, z. B. die No. 1 und 2 eines Kellner'schen Mikroskopes, alles was man wünschen kann; allein

bei höheren Vergrößerungen, für welche Objective von  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$  und  $\frac{1}{16}$ " Aequivalentbrennweite erforderlich sind, tritt der Vorzug der englischen Objective, namentlich der von Ross verfertigten, in überraschendem Grade hervor. Die stärksten Objective wird man natürlicherweise nur bei den zartesten Objecten, an denen man noch ein feines Detail untersuchen will, benutzen; allein bei gut geleiteter Beleuchtung gewähren sie noch vollkommen ausreichendes Licht, um die schwierigsten Objecte deutlich sehen zu können.

Wenn es dem Gesagten zu Folge nöthig ist, bei der Einrichtung des Polarisationsmikroskopes bei der Wahl eines jeden einzelnen Bestandtheiles des Instrumentes Rücksicht auf möglichste Lichtstärke zu nehmen, so versteht es sich auch von selbst, daß bei den Beobachtungen eine gleiche Rücksicht auf die Wahl der zur Beleuchtung dienenden Lichtquelle zu nehmen ist.

Wenn es sich nicht um die Anwendung einer über 200 bis 300 Durchmesser steigenden Vergrößerung handelt, und wenn die der Untersuchung unterworfenen Objecte noch in einem ziemlich hohen Grade auf das polarisirte Licht einwirken, wie dieses z. B. bei den Membranen der meisten Pflanzenzellen, bei den Fasern von Spiralgefäßen, bei Amylumkörnern der Fall ist, dann ist es vollkommen ausreichend, den Beleuchtungsspiegel wie bei gewöhnlichen mikroskopischen Beobachtungen gegen den freien Himmel zu richten, und ich war selbst an manchen ziemlich trüben Wintertagen nicht gehindert, solche Untersuchungen zu machen. Ein weit günstigeres Resultat wird man freilich erhalten, wenn man an solchen Tagen, an welchen die Sonne mit voller Klarheit scheint, den Beleuchtungsspiegel gegen einen nicht weit von der Sonne entfernten Theil des Himmels richtet. Die Auffassung des Lichtes von weißen Wolken gewährt ebenfalls eine gute helle Beleuchtung, wenn sie gleich wegen des beständigen Wechsels der Helligkeit mit vielen Störungen der Beobachtung und Anstrengung der Augen verbunden ist. Diese Beleuchtungsarten reichen dagegen bei sehr schwierigen Objecten nicht mehr aus, bei



welchen entweder die Anwendung sehr starker Objective nöthig ist, oder welche nur sehr schwach auf das polarisirte Licht einwirken; ich konnte z. B., um ein sehr bekanntes Object anzuführen, bei der Beleuchtung mittelst des gewöhnlichen Tageslichtes zwar mit der größten Deutlichkeit erkennen, daß die Kieselpanzer von *Pleurosigma angulatum* zwar das Licht doppelt brechen, allein ich war nicht im Stande, die sechseckigen Punkte auf denselben zu sehen. In solchen Fällen bedarf es einer weit intensiveren Beleuchtung, um ein helles und scharfes Bild zu erhalten. In dieser Beziehung wird wohl jeder Wunsch befriedigt, wenn man mit der bekannten, an den Sonnenmikroskopen angebrachten Vorrichtung das directe Sonnenlicht mit einem Spiegel auffängt und in senkrechter Richtung auf eine mattgeschliffene, im Laden befestigte Glasplatte auffallen läßt, hinter welcher das Polarisationsmikroskop aufgestellt wird, wobei man den Condensator so stellt, daß das Bild dieser beleuchteten Glasplatte mit dem Objecte zusammenfällt. Diese Beleuchtung kann allerdings bei der Anwendung schwacher Vergrößerungen zu grell seyn, allein dieser Fehler läßt sich durch veränderte Stellung des Condensators leicht heben; bei der Anwendung starker Vergrößerungen und der Beobachtung sehr zarter Objecte erhält man dagegen überraschende Resultate mittelst derselben. Es versteht sich wohl von selbst, daß man das Beobachtungszimmer zu verfinstern nicht nöthig hat.

Da aber nicht Jedermann die Annehmlichkeit genießt, ein nach allen Seiten hin frei liegendes Haus zu bewohnen und zu jeder Tageszeit das Sonnenlicht benutzen zu können, und da wir noch überdies oft gar lange auf hellen Sonnenschein warten müssen, so wäre es wünschenswerth, in einer kräftigen künstlichen Beleuchtung einen Ersatz für das Sonnenlicht zu finden. Ob ein solcher möglich sey, weiß ich nicht. Versuche mit Lampenlicht gaben mir kein befriedigendes Resultat. In wie weit die Anwendung des Drummond'schen Lichtes dem Zwecke vollkommen genügen würde, hierüber habe ich keine Versuche angestellt, weil

die Herrichtung des Apparates für mich zu umständlich ist, als daß ich mich bewegen finden könnte, dasselbe je für meine Beobachtungen zu verwenden. Ich möchte jedoch, da schon das Lampenlicht keine ganz zu verachtende Resultate giebt, an einem günstigen Erfolge bei der Beleuchtung mit dem Drummond'schen Lichte nicht zweifeln, da es sich hier nicht um die Verwendung der höchsten Intensitätsgrade des Lichtes handelt, wie beim Sonnenmikroskope, bei welchem allerdings, wie mir frühere Versuche zeigten, das mittelst des Knallgasgebläses auf glühendem Kalke erzeugte Licht durchaus ungenügend ist, einen Ersatz für das Sonnenlicht zu gewähren.

Ich erlaube mir noch einige Bemerkungen über die Anwendung von Gypsplatten bei der Beobachtung durch das Polarisationsmikroskop zu machen. Wenn man eine solche zwischen den polarisirenden Nicol und das Object bringt, so wird bekanntlich das (bei gekreuzter Lage beider Nicol) bis dahin dunkle Gesichtsfeld des Mikroskopes erhellt und erscheint, je nach der Dicke der angewandten Gypsplatte, mit der Farbe eines der Newton'schen Farbenringe. Betrachtet man unter diesen Umständen ein im Focus des Mikroskopes liegendes doppelt brechendes Object, so wird dasselbe bei einer bestimmten Lage zu den Nicoln in einer von der Färbung des Gesichtsfeldes abweichenden, oft sehr brillanten Farbe erscheinen, und diese wird in die complementare Farbe übergehen, wenn entweder die Gypsplatte oder das Object um  $90^\circ$  um die Mikroskopachse gedreht wird. Man giebt nun gewöhnlich an, daß diese Anwendung der Gypsplatte dann von entschiedenem Werthe sey, wenn das Object nur schwach auf das polarisirte Licht wirkt und deshalb ohne Anwendung der Gypsplatte auf dem dunkeln Gesichtsfelde des Mikroskopes gar nicht gesehen wird, oder nur sehr undeutliche Zeichen von Lichtausstrahlung giebt. In einem solchen Falle soll nach Einschaltung der Gypsplatte dadurch, daß das Object eine von der Färbung des Gesichtsfeldes abweichende und bei der Rotation der Gypsplatte in die complementare übergehende Farbe zeigt, die

Eigenschaft des Objectes, als doppelt brechender Körper zu wirken, deutlicher hervortreten. Ich will nun nicht leugnen, daß in manchen zweifelhaften Fällen dieses Verfahren zu einem entscheidenden Resultate führt, allein man wird auch sehr häufig von demselben im Stiche gelassen und zwar aus dem Grunde, weil die Gypsplatten zu dick sind, in Folge hiervon sehr stark auf das vom polarisirenden Nicol kommende Licht einwirken, das Gesichtsfeld zu stark erhellen und demselben eine meist sehr intensive Färbung ertheilen. In diesen Fällen ist der Unterschied zwischen der intensiven Färbung des Gesichtsfeldes und zwischen der nur schwach hervortretenden abweichenden Färbung eines sehr zarten und nur schwach auf das polarisirte Licht einwirkenden Objectes in vielen Fällen so schwer erkennbar, daß der Nutzen des ganzen Verfahrens sehr zweifelhaft wird. Dagegen kann ich zur Erreichung dieses Zweckes die Anwendung von sehr dünnen Glimmerplatten, statt der Gypsplatten, nicht genug empfehlen. Bei der leichten Spaltbarkeit und Zähigkeit des Glimmers ist es leicht, so dünne Plättchen abzulösen, daß dieselben bei ihrer Einschaltung zwischen den Polarisator und das Object das Gesichtsfeld nicht farbig, sondern nur mäßig erhellt erscheinen lassen, so daß dasselbe bei der Anwendung eines sehr dünnen Blättchens dunkelgrau, bei der Anwendung dickerer Blättchen mehr und mehr mit weißlicher Farbe erscheint. Bringt man nun ein doppelt brechendes Object unter das Mikroskop, so wird dasselbe je nach seiner Lage zur Glimmerplatte mehr oder weniger glänzend weiß, oder mehr oder weniger tief schwarz erscheinen. Diese so scharf einander gegenüberstehenden Helligkeitsgrade des Objectes und die Unterschiede derselben von der gleichförmigen grauen Farbe des Gesichtsfeldes werden vom Auge weit leichter und schärfer aufgefaßt, als verschiedene Farbenabweichungen, so daß in vielen Fällen, in welchen man durch die Anwendung der Gypsplatte nur ein zweifelhaftes Resultat erhält, die Anwendung der Glimmerplatte mit dem auffallendsten Erfolge gekrönt wird. Ein genügendes Resultat wird man

jedoch nur dann erhalten, wenn die Dicke der Glimmerplatte und ihre damit in Verbindung stehende Einwirkung auf das polarisirte Licht in Uebereinstimmung mit der Stärke der doppelt brechenden Kraft des Objectes steht. Je schwächer die letztere ist, eine desto dünnere und das Gesichtsfeld schwächer erleuchtende Glimmerplatte muß gewählt werden. Eine Reihe von 4 bis 5 Platten, von welchen die dünnste das Gesichtsfeld nur schwach erhellt, die dickste zwar eine ziemliche Helle desselben, aber noch keine Färbung hervorruft, genügt für alle Fälle.

Ich habe in einem Aufsätze über die Untersuchung des Pflanzengewebes mit Hülfe des polarisirten Lichtes (Botanische Zeitung 1858) gezeigt, daß verschiedene vegetabilische Elementarorgane von gleicher Structur, aber verschiedener chemischer Mischung auf entgegengesetzte Weise sich zum polarisirten Lichte verhalten, indem die einen positive, die andern negative Farben zeigen. Zur Erkennung dieses Verhältnisses kann man die durch die Glimmerplatten bewirkte Herabdrückung der grauen Farbe des Objectes zu einem mehr oder weniger tiefen Schwarz, oder die durch dieselbe bewirkte Hebung zu Weiß benutzen, und es verdient wohl auch die Anwendung der Glimmerplatten in allen denjenigen Fällen den Vorzug, in welchen das Object nur schwach auf das polarisirte Licht einwirkt. Bei Objecten dagegen, welchen diese Eigenschaft in höherem Maasse zukommt, ist die Anwendung von Gypsplatten vorzuziehen, indem der Gegensatz der lebhaften complementären Farben, welche unter diesen Umständen auftreten, höchst auffallend ist. Man muß, um diese Farben rein hervortreten zu lassen, ebenfalls mit einer Reihe von Gypsplatten von zunehmender Dicke versehen seyn, indem bei stärker auf das polarisirende Licht wirkenden Objecten dickere Platten nöthig sind, um die Farben entschieden hervortreten zu lassen. Ich verwende daher Platten, welche das Gesichtsfeld des Mikroskopes mit dem Roth erster bis vierter Ordnung gefärbt nachweisen lassen. Bei der Untersuchung vegetabilischer

Elementarorgane reichte ich gewöhnlich mit dem Roth erster und zweiter Ordnung aus, und hatte nur selten nöthig die Platten anzuwenden, welche das Roth dritter und vierter Ordnung geben.

Diese Platten schaltet man am besten zwischen dem polarisirten Nicol und dem Condensator ein. Es müssen deshalb diese beiden Bestandtheile des Polarisationsmikroskopes von einander isolirt und durch einen hinreichenden Zwischenraum getrennt seyn, um die Platten einlegen und in horizontaler Richtung drehen zu können.

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dafs es passend ist, die Glimmer und Gypsplatten mit Canadabalsam oder einer ähnlichen Substanz zwischen ein paar dünne Glasplatten einzukitten und in einer kreisförmigen Fassung von Pappe oder dergl. zu befestigen.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung über die Darstellung von Präparaten organischer Körper zum Behufe ihrer Beobachtung mittelst des Polarisationsmikroskopes. Bekanntlich können viele organische Körper nur unter Wasser mikroskopisch untersucht werden; diese bereitet man für das Polarisationsmikroskop vollkommen ebenso, wie für das gewöhnliche Mikroskop zu. Bei solchen Objecten dagegen, welche ohne eine Structurveränderung zu erleiden, getrocknet werden können, wie z. B. bei Durchschnitten durch vegetabilische Zellgewebe, bei Amylumkörnern, thut man weit besser, dieselben nicht in Wasser, sondern in eine das Licht stärker brechende Flüssigkeit z. B. in Terpenthinöl, Canadabalsam zu legen; je näher sich das Brechungsvermögen der Substanz des organischen Körpers und der Aufbewahrungsflüssigkeit stehen, je durchsichtiger und für das gewöhnliche Mikroskop schwerer erkennbar das Object in einer solchen Flüssigkeit wird, ein desto schöneres deutlicheres Bild giebt dasselbe im Polarisationsmikroskope. Hievon machen nur sehr wenige organische Gebilde eine Ausnahme z. B. die nach dem Glühen zurückbleibenden Kieselpanzer der Diatomeen, welche frei-

lich strenge genommen auch nicht mehr als organische Körper betrachtet werden können: diese werden am besten in trockenem Zustande untersucht.

#### XIV. *Preisaufgaben der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft zu Leipzig.*

Aus der Naturwissenschaft.

Für das Jahr 1859. Nachdem die Analysen von Carrius gelehrt haben, daß die unter den Namen Fleckschiefer, Fruchtschiefer und Garbenschiefer bekannten *metamorphischen* Schiefer in ihrer allgemeinen chemischen Zusammensetzung mit den *unveränderten* Schiefen übereinstimmen, so bleibt es noch ein interessantes Problem, das in jenen Schiefen so häufig vorkommende grüne bis schwarze, die Körner und Garben bildende, sehr wenig bekannte Mineral, sowie die Verhältnisse desselben zu dem einschließenden Schiefer genau kennen zu lehren. Die Gesellschaft stellt daher als Preisaufgabe:

»Eine genaue, an mehren ausgezeichneten Varietäten durchzuführende Erforschung der mineralogisch-chemischen Natur sowohl des, die Concretionen der Fleck- und Fruchtschiefer bildenden *Minerales*, als auch der *Grundmasse derselben* Schiefer, in welchen diese Concretionen vorkommen, nebst einer Untersuchung der Verhältnisse, unter welchen sich die bloßen Flecke gegen den Granit hin allmählich zu wirklichen, bestimmt contourirten Concretionen ausbilden.«

Als vorzüglich beachtenswerthe Regionen werden das Schiefergebirge in der Umgebung von Tirpersdorf im Voigtlande, sowie die von Rochlitz über Wechselburg nach Calenberg laufende metamorphische Schieferzone empfohlen.

Für das Jahr 1860: Das im Gebiete des Gneisses und Glimmerschiefers zwischen Oederan und Zöblitz vorkommende, unter dem Namen *Glimmertrapp* aufgeführte Gestein hat neuerdings dadurch an Interesse gewonnen, daß es von Delesse mit der Minette der französischen Geologen vereinigt worden ist. Da nun das eigentliche Wesen dieses Glimmertrapps noch wenig erforscht ist, so stellt die Gesellschaft als Preisaufgabe.

Eine gründliche Untersuchung sowohl der mineralogisch-chemischen und petrographischen, als auch der geotektonischen Verhältnisse der südlich von Oederan und bei Zöblitz bekannten Glimmertrapp-Massen.

Die Preisbewerbungsschriften sind in *deutscher, lateinischer oder französischer* Sprache zu verfassen, müssen *deutlich* geschrieben und *paginirt*, ferner mit einem *Motto* versehen und von einem versiegelten Zettel begleitet seyn, der auswendig dasselbe Motto trägt, inwendig den Namen und Wohnort des Verfassers angiebt. Die Zeit der Einsendung endet für das *Jahr der Preisfrage* mit dem Monat November; die Adresse ist an den jedesmaligen Secretär der Gesellschaft (für das Jahr 1859 an den ordentl. Prof. der Anatomie und Physiologie an der Universität zu Leipzig Dr. E. H. Weber) zu richten. Der ausgesetzte Preis beträgt für jede Aufgabe 48 Ducaten.

---

## Berichtigungen

zum Aufsatz von J. Bosfcha, Band 105.

- S. 399 Z. 12 v. o. lies: Zink, Schwefelsäure statt: Zink, Salpetersäure  
 S. 400 Z. 11 v. o. lies: eine etwas statt: eine nur wenig  
 S. 401 sind die Ueberschriften der beiden Reihen *A* und *B* gegen einander zu vertauschen  
 S. 406 Z. 8 v. o. lies: der Unterschied dieser beiden numerischen Werthe nicht mehr den von  $(\text{KO}.\text{NO}_3)$  vorstellt, statt: Der Unterschied u. s. w.  
 S. 408 Z. 6 v. o. lies: van Rees statt: von Rees  
 S. 423 Z. 8 v. o. lies: aus den Gliedern statt: der Glieder  
 S. 423 Z. 10 v. o. lies: zusammengestellt statt: vergleicht

Zum Aufsatz von J. Budge, Bd. 107.

- S. 487 Z. 22 v. o. lies: Hauch *nicht* an die Platte statt: Hauch an die Platte